

VŠB - Technická univerzita Ostrava

Fakulta strojní

Katedra Mechanické Technologie

Ověření mechanických vlastností galvanických zinkových povlaků
vyloučených z alkalických Zn lázní

Atestation Mechanical Quality Galvanic Zinc Coatings Outcast from
Alkaline Zn Watering - Place

Student: Zdenek Hampl

Vedoucí bakalářská práce: doc. Ing. František Kristofory, CSc.

Ostrava 2009

Zadání bakalářské práce

Student: **Zdenek Hampl**
Studijní program: **B2341 Strojírenství**
Studijní obor: **2303R002 Strojírenská technologie**
Specializace: **70 Strojírenská technologie**
Téma: **Ověření mechanických vlastností galvanických zinkových povlaků
vyloučených z alkalických Zn lázní.
Atestation Mechanical Quality Galvanic Zinc Coatings Outcast from
Alkaline Zn Watering – Place**

Zásady pro vypracování:

1. Hodnocení současné situace v oblasti galvanických úprav a předúprav v galvanovně MEP Postřelmov a.s.
2. Příprava vzorků pro elektrochemické povlakování Zn povlaky z alkalických lázní, výběr vhodných lázní dle technických listů, stanovení technologických postupů
3. Experimentální ověření mechanických vlastností vyloučených povlaků
4. Vyhodnocení experimentů
5. Závěr

Seznam doporučené odborné literatury:

- CYRUS, Z., CHOCHOLOUŠEK, J., KRISTOFORY, F. a VÍTEK, J. *Kurz galvanizérů 1.* Učební texty a návody do cvičení, 1. vyd. Ostrava: VŠB-TU Ostrava, 1996, 144 s.
KRISTOFORY, F., SZELAG, P., TAITLOVÁ, J. a ŠULC, I. *Kurz galvanizérů 2.* Učební texty a návody do cvičení, 1. vyd. Ostrava: VŠB-TU Ostrava, 1996, 108 s.
STRAUCH, A. *Galvanotechnisches Fachwissen.* Leipzig: VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, 1987, 511s.
PRŮŠEK, J. a kol. *Hodnocení jakosti a účinnosti protikoročních ochranných strojirenských výrobků.* Praha: SNTL, 1985, 288 s.
BARTL, D.O., MUDROCH, O. *Technologie chemických a elektrochemických povrchových úprav, 1. díl.* Praha: SNTL, 1956, 448 s.

Formální náležitosti a rozsah bakalářské práce stanoví pokyny pro vypracování zveřejněné na webových stránkách fakulty.

Vedoucí bakalářské práce: **doc. Ing. František Kristofory, CSc.**

Konzultant bakalářské práce: Ing. Pavel Nejedlý


Datum zadání: 29.09.2008

Datum odevzdání: 22.05.2009





prof. Ing. Jiří Hrubý, CSc.
vedoucí katedry



prof. Ing. Radim Farana, CSc.
děkan fakulty

Prohlášení studenta

Prohlašuji, že jsem celou bakalářskou práci včetně příloh vypracoval samostatně pod vedením vedoucího bakalářské práce a uvedl jsem všechny použité podklady a literaturu.

V Ostravě podpis studenta

Prohlašuji, že

- byl jsem seznámen s tím, že na moji bakalářskou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb. – autorský zákon, zejména §35 – užití díla v rámci občanských a náboženských obřadů, v rámci školních představení a užití díla školního a §60 – školní dílo.
- beru na vědomí, že Vysoká škola báňská – Technická univerzita Ostrava má právo nevýdělečně ke své vnitřní potřebě bakalářskou práci užít (§35 odst. 3).
- souhlasím s tím, že jeden výtisk bakalářské práce bude uložen v Ústřední knihovně VŠB-TUO k prezenčnímu nahlédnutí a jeden výtisk bude uložen u vedoucího bakalářské práce. Souhlasím s tím, že údaje o bakalářské práci budou zveřejněny v informačním systému VŠB-TUO.
- bylo sjednáno, že s VŠB-TUO, v případě zájmu z její strany, uzavřu licenční smlouvu s oprávněním užít dílo v rozsahu §12 odst. 4 autorského zákona.
- bylo sjednáno, že užít své dílo – bakalářskou práci nebo poskytnout licenci k jejímu využití mohu jen se souhlasem VŠB-TUO, která je oprávněna v takovém případě ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které byly VŠB-TUO na vytvoření díla vynaloženy (až do jejich skutečné výše).
- beru na vědomí, že odevzdáním své práce souhlasím se zveřejněním své práce podle zákona č. 111/1998 Sb., o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších předpisů, bez ohledu na výsledek její obhajoby.

V Ostravě:

ANOTACE BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

HAMPL, Z. Ověření mechanických vlastností galvanických zinkových povlaků vyloučených z alkalických Zn lázní. Ostrava: katedra mechanické technologie, Fakulta strojní VŠB – Technická univerzita Ostrava, 2009, Bakalářská práce, vedoucí doc. Ing. František Kristofory, CSc.

Bakalářská práce se zabývá ověřením mechanických vlastností galvanických zinkových povlaků vyloučených z alkalických Zn lázní v podniku MEP Galvanovna, a.s. V úvodu je zmíněn základní princip elektrolytického vylučování kovu, jednotlivé zařízení galvanovny a také zinkovacími elektrolyty pro alkalické lázně. Druhá část bakalářské práce se zabývá ověřením mechanické odolnosti Zn povlaku na zkušebních vzorcích z podniku MEP Galvanovna, a.s. Dále je v této části navržen soubor zkoušek pro vyhodnocení mechanické odolnosti Zn povlaku. Na základě výsledků jednotlivých zkoušek je v závěru této práce provedeno jejich zhodnocení.

THESIS ANNOTATION

HAMPL, Z. Atestation Mechanical Quality Galvanic Zinc Coatings Outcast from Alkaline Zn Watering – Place. Ostrava: Department of Mechanical Technology, Faculty of Mechanical Engineering VŠB – Technical University of Ostrava, 2009,

Head: František Kristofory, Prof. Assoc. PhD MSc.

The thesis deals with atestation Mechanical Quality Galvanic Zinc Coatings Outcast from Alkaline Zn Watering – Place in the company MEP Galvanovna, as. There are basic principle of metal excretion electrolyte, individual equipment Galvanic and Zn electrolytes for alkaline Watering – Place described in the introduction. The second part of the thesis deals with Atestation Mechanical Quality Galvanic Zinc Coatings on testing samples from the company MEP Galvanovna, as. There are also designed set of tests to evaluate mechanical resistance of Zn coating. At the end of thesis there is an assessment based on the results.

Obsah

Seznam použitých zkratk	9
Úvod	10
1 Historie a vývoj podniku MEP Galvanovna, a.s.....	11
1.1 Současnost podniku a čím se podnik zabývá	11
1.2 MEP Galvanovna, a. s. a její výrobní program	12
2 Základní princip elektrolytického vylučování kovů.....	13
2.1 Faradayovy zákony	14
2.2 Fyzikální děje probíhající při galvanickém pokovování.....	15
2.3 Složení pokovovacích roztoků.....	16
2.4 Hloubková účinnost lázně	17
2.5 Krystalická stavba povlaku	17
2.6 Tepelně technické, elektrické a technologické veličiny a podmínky	19
2.7 Zařízení galvanovny.....	22
2.8 Zinkovací elektrolyty	24
2.8.1 Alkalické kyanidové lázně	24
2.8.2 Alkalické nekyanidové lázně	26
EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	27
3 Ověření mechanických vlastností vyloučených z alkalických Zn lázní.....	27
3.1 Metodika měření.....	30
3.1 Vzhledové vlastnosti.....	30
3.2 Tloušťka povlaků	32
3.3 Přílnavost.....	32
3.4 Tvrdost Zn povlaku	34
3.5 Otěruvzdornost Zn povlaku	34
3.6 Odolnost proti korozi v solné mlze	36
4 Výsledky experimentální části.....	37

4.1 Vizualní hodnocení vzhledu povlaku.....	37
4.2 Tloušťka povlaku	37
4.3 Přílnavost povlaku	40
4.4 Tvrdost povlaku	44
4.5 Otěruvzdornost Zn povlaku.....	45
4.6 Průběh koroze v solné mlze.....	49
5 Závěr.....	52
6 Seznam použité literatury	54

Seznam použitých zkratek

A_e	- elektrochemický ekvivalent	[Ah]
A_v	- molekulová nebo atomová hmotnost.....	[-]
M	- mocenství.....	[-]
F	- Faradayovo číslo	[-]
G	- hmotnost vyloučeného kovu	[g]
i	- intenzita el. proudu	[A]
t	- doba elektrolýzy	[h]
r	- proudový výtěžek	[%]
s	- měrná hmotnost vylouč. kovu	[g/cm ³]
E	-odporová polarizace.....	[V]
I	- pokovovací proud	[A]
R	- ohmický odpor elektrolytu	[W]
v_n	-nukleační rychlost	[-]
v_r	- krystalizační rychlost.....	[-]
h	- hloubka otěru.....	[mm]
D	- průměr kuličky	[mm]
h	- hloubka otěru.....	[mm]
L	-průměr kuličky (délka tětiny).....	[mm]

Úvod

Povrchové úpravy, patří k nejdůležitějším strojírenským technologiím. Jednak zabezpečují protikorozní ochranu výrobků, ale také upravují a mění jejich funkční vlastnosti a v neposlední řadě vzhled povrchu, který určuje design výrobku. Celosvětově činí např. ztráty koroze až 3,5% národního důchodu, a až 40% vyrobené oceli se použije na opravy nebo výměnu koroze poškozených zařízení. [5]

Hodnota kvalitní povrchové ochrany strojírenského výrobku, představuje 5 až 20% celkových nákladů na jeho výrobu. Ekonomický důsledek nekvalitní povrchové úpravy, pak ohrožuje celkovou hodnotu výrobku. [5]

Předmětem této bakalářské práce je ověření mechanické odolnosti Zn povlaku vyloučeného z alkalických lázní. Mechanická odolnost povlaku je velice důležitý faktor jak z důvodu ochrany zboží před koroze, ale také vede ke zlepšení funkčních vlastností povrchu zboží. Názorné využití je například v převozu zboží, kde je zboží volně položeno na sobě a dochází tak k otěru mezi jednotlivými kusy zboží. Při porušení povrchové ochrany snadno dochází ke korozi a tím pádem k znehodnocování zboží.

Ověření, bude prováděno na dodaných vzorcích z MEP Galvanovna, a.s., na kterých provedu řadu zkoušek a následně všechny faktory vyhodnotím. V bakalářské práci je také uveden základní princip galvanického vylučování kovů, technologický postup přípravy kovu před pokovováním, a také příprava zkušebních vzorků pro vyhodnocení.

1 Historie a vývoj podniku MEP Galvanovna, a.s

Když v úvodu své bakalářské práce uvedu, že podnik MEP Postřelmov, a.s. patřil k jednomu z nejstarších podniků se zaměřením na výrobu elektrotechnických přístrojů v regionu Severní Moravy, nebudu daleko od pravdy.

Závod, byl založen v roce 1931 panem J.Wágnerem z Olomouce a již v tento rok se rozjela výroba přístrojů nízkého napětí, signálního osvětlení pro letiště a železnice, odporníků a elektrických motorových spouštěčů. O 8 let později, tedy v roce 1939 do roku 1945, podnik patřil firmě Metzenauer & Jung z Wuppertalu, kdy byl podnik z větší části zaměřena na výrobu nízkonapěťových přístrojů pro armádu. Poválečné začlenění do Moravských elektrotechnických závodů se sídlem v Olomouci trvalo do roku 1947 a od tohoto roku se také datuje založení národního podniku MEZ Postřelmov, do kterého byl v roce 1950 začleněn i Závod Zábřeh, jehož zakladatelem byla dřívější firma ALFA Separator.

50. a 60. léta patřila k období největšího rozvoje, ale i výstavby podniku, neboť současně s výstavbou centrálního závodu a pobočného závodu v Zábřehu, byla vybudovaná i slévárna a galvanovna.[9]

1.1 Současnost podniku a čím se podnik zabývá

V současnosti tvoří veškeré zisky společnosti odvětví, zabývající se výrobou elektrických přístrojů a rozvaděčů v oblasti elektrické dopravy, energetiky a strojírenství.

Podnik se také zabývá výrobou strojírenských dílů, sestav a odlitků z hliníkových slitin a provádí povrchové úpravy kovů. Podnik si sám zajišťuje technický provoz technologického strojního zařízení, budov a energetického hospodářství. [9]



Obr. 1: MEP Galvanovna, a.s

1.2 MEP Galvanovna, a. s. a její výrobní program

V areálu MEP Postřelmov, a.s. na adrese Tovární 182, 789 69 Postřelmov, je umístěno zařízení galvanovny. K procesu galvanování je nutno podotknout, že v průběhu vývoje došlo k pozitivním změnám v odvětvích provozovaných technologií. Jako jednu ze zásadních změn považují upuštění od kyanidového zinkování a jako náhradu použití bezkyanidové techniky, dále je nutno podotknout ukončení chromování a kadmiování. [9]

Do předních příček zakázkových zařízení svého druhu v České republice, se řadí výrobní program galvanovny. Galvanovna, se převážně zaměřuje na technologie povrchových úprav součástek, především pak pro automobilový, ale i elektrotechnický a spotřební průmysl.

V MEP Galvanovna, a.s. se provádí:

ZINKOVÁNÍ- kyselé závěsové zinkování, chromát modrý nebo žlutý, utěšňovací transparentní lak alkalické závěsové slitinové zinkování s legurou niklu a s legurou železa, chromát černý speciál, chromát transparentní speciál, utěšňovací akrylátový nebo silikátový transparentní lak alkalické závěsové zinkování, chromát modrý bez obsahu trojmocného chromu (slabá pasivace) nebo náhrada žlutého chromátu bez obsahu šestimocného chromu (silná pasivace), utěšňovací transparentní silikátový lak, olivové chromátování;

FOSFÁTOVÁNÍ – závěsové, hromadné, jemné, hrubé, manganové, speciální fosfátování železa v kombinaci s pryží;

MĚDĚNÍ – alkalické kyanidové, závěsové, hromadné;

NIKLOVÁNÍ – závěsové, hromadné (elektrolytické);

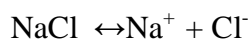
CÍNOVÁNÍ – pro potravinářský průmysl, závěsové, hromadné;

STRÍBŘENÍ – kyanidové, závěsové, hromadné;

CHEMICKÁ OXIDACE – hliníku a jeho slitin;

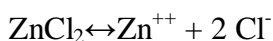
2 Základní princip elektrolytického vylučování kovů

Základy galvanického vylučování kovů vysvětluje aplikovaná elektrochemie. Mechanismus elektrolytického vylučování kovů lze vysvětlit pochody ve vodních roztocích solí. Při rozpuštění anorganických solí ve vodě se nám zruší krystalová mřížka těchto solí a nastává elektrolytická dislokace, při které nově vzniklé ionty začnou volně pohybovat.[1]



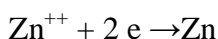
Kladně nabité ionty uvolněné elektrolytickou dislokací mají nedostatek elektronů, naopak záporně nabité ionty naopak mají nadbytek elektronů. Elektrický náboj iontů vzniklý rozpouštěním solí ve vodním roztoku dovoluje, aby tento roztok vedl elektrický proud. Stejnoseměrný proud, lze do roztoku přivést dvěma elektrodami. Jedna z nich má kladný náboj a nazývá se anoda, druhá má naopak záporný náboj a nazývá se katoda. Po zavedení stejnosměrného proudu do roztoku, se začnou ionty rozpuštěných solí pohybovat podle elektrostatické přitažlivosti. Záporně nabité ionty které se nazývají anionty jsou přitahovány ke kladně nabité elektrodě, ionty nesoucí kladný náboj se nazývají kationty a jsou přitahovány k záporné elektrodě. Kladně nabité kationty se na katodě spojují s elektrony katody, přitom vzniká buď elektro neutrální látka, nebo kationty nižšího mocenství (dochází k redukci kationtů). Stejně tak záporně nabité anionty předávají své přebytečné elektrony kladně nabitě anodě, přičemž vzniká rovněž elektro neutrální látka nebo iont o vyšším mocenství. Těmto pochodům se souhrnně říká elektrolyza. [1]

Dislokace soli ve vodním roztoku

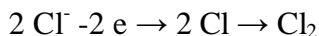


Pochody při elektrolyze:

na katodě:

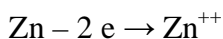


na anodě:

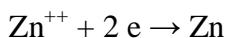


Z hlediska galvanického vylučování kovů je důležité, že na katodě se začne vylučovat kovový zinek. Elektrolyza by probíhala jen potud, pokud by se v roztoku nacházel ZnCl_2 . V galvanické praxi se tohoto případu využívá jen zřídka a používá se při elektrolyze tzv. rozpustných anod. Pak dochází na anodě k přechodu kladně nabitých částic kovu do roztoku, které se na katodě vylučují jako čistý kov. [1]

Na anodě probíhá reakce:



Na katodě:



Nachází – li se v roztoku rozpuštěné soli několika kovů, vylučují se tyto kovy na katodě postupně za sebou tak, že se zprvu vylučuje kov s nejkladnějším potenciálem a posléze pak kovy s méně ušlechtilými potenciály. Teoreticky by tedy bylo možno vylučovat z vodních roztoků pouze kovy ušlechtilejší než je vodík (Cu, Ag, Pt apod.), prakticky tomu tak není, protože potenciály, při nichž se ve skutečnosti vodík na jednotlivých kovech vylučuje, jsou mnohem zápornější, než je teoretický nulový potenciál vodíku. Rozdíl mezi skutečným potenciálem vylučování a teoretickým vodíkovým potenciálem se nazývá vodíkové přepětí. Hodnoty vodíkových přepětí na jednotlivých kovech jsou různé, na většině vylučovaných kovů jsou tak negativní, že umožňují vylučování kovu na katodě.

Potenciál y vylučování jednotlivých kovů jsou pro různá prostředí rozdílné, také vztahy mezi potenciály kovů a přepětím vodíku budou rozdílné. [1]

Mohou nastat tyto případy:

1. z roztoku se bude vylučovat pouze kov (z galvanotechniky ideální případ, v praxi ovšem těžce dosažitelné)
2. z roztoku se bude vylučovat pouze vodík (pro galvanování nepoužitelné)
3. z roztoku se bude vylučovat kov i vodík (nejčastější případ)

2.1 Faradayovy zákony

Jako první se kvantitativní stránkou elektrolýzy se zabýval M. Faraday, zabýval se rozkladem vodních roztoků elektrickým proudem. Objevil, že při elektrolýze platí přesné vztahy mezi množstvím el. proudu prošlého roztokem a mezi množstvím přeměněné látky.

Množství různých látek vyloučených na elektrodách stejným elektrickým množstvím jsou přímo úměrné jejich chemickým ekvivalentům. Farady zjistil, že k vyloučení 1 gramekvivalentu je zapotřebí 96 487 Columbů. Toto množství el. náboje označil jako 1 Faraday. [1]

Obecně platí vztah:

$$A_s = \frac{A_v}{M \cdot F} = 3,36^{-4} \text{Ah} \quad (1)$$

Při většině galvanických pochodů se na katodě vylučuje kov a vodík, na anodě se rozpouští kov a vylučuje kyslík. Při pokovování nás především zajímá množství el. proudu, které se využije přímo na rozpouštění kovů proudem. Tento jev označujeme jako proudový výtěžek lázně. [1]

Jedná-li se o katodický děj, pak:

$$\text{katodický výtěžek v \%} = \frac{\text{skut. množství vyloučeného kovu}}{\text{množství vypočtené dle proudů Ah}} \cdot 100 \quad (2)$$

Stejně se vypočte i anodický proudový výtěžek

Při různých galvanických pochodech nám kolísá proudový výtěžek od několika procent do 100%. Např. chromování je rozmezí 8 – 25%, při niklování 88 – 95%, při mědění v kyselé lázni až 100%. Hodnoty anodického výtěžku se pohybují mezi 70 – 100%. [1]

Známe-li katodický a anodický proudový výtěžek, můžeme vypočíst hmotnost kovu v gramech, který se vyloučí nebo rozpustí za určitou dobu a můžeme prakticky využít Faradayovy zákony, které lze vyjádřit vztahem:

$$G = A_e \cdot i \cdot t \cdot r = 2,42^{-3} \text{ g} \quad (3)$$

2.2 Fyzikální děje probíhající při galvanickém pokovování

Během elektrolýzy vzniká v lázni sekundární galvanický článek, jehož napětí je orientováno proti vloženému napětí. Tento jev se nazývá polarizace elektrod (v podstatě odpor systému elektroda-elektrolyt k probíhajícímu elektrochemickému pochodu). Napětí potřebné k dosažení určitého pokovovacího proudu je třeba zvýšit o tuto hodnotu. Činitelé odstraňující nebo potlačující polarizaci se nazývají depolarizátory. Bývají to zejména: optimální teplota, pohyb lázně nebo zboží, případně chemické depolarizátory. [1]

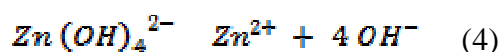
Polarizaci je možné rozdělit na jednotlivé složky, které se posléze navzájem sčítají:

- **koncentrační polarizace** – koncentrace iontů se nám mění v těsné blízkosti elektrod (u katody vyloučené ionty ubývají, naopak u anody se hromadí uvolněné ionty kovu). Změny

jsou podmíněny pomalou difúzí příslušných iontů, ruší se tedy zvýšenou difúzí a konvekcí (mícháním lázně a zvýšením její teploty). [1]

- **odporová polarizace** – rozhraní elektroda-elektrolyt má určitý ohmický odpor. Potencionální spád na tomto rozhraní ($E=I.R$) je označován jako odporová polarizace, snížení polarizace lze dosáhnout pomocí zvýšení vodivosti elektrolytu.

- **chemická polarizace** – anionty a kationty jsou ve vodním roztoku nejčastěji hydratovány. Pro vyloučení se musí iont uvolnit (dehydratovat), obdobně je tomu u iontů vázaných v komplexu:

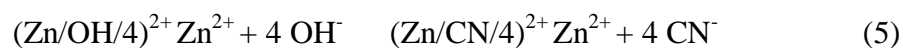


Uvolnění se děje pomocí nízké rychlosti (brzdí chemickou reakci). Polarizaci lze snížit tak, že zvýšíme teplotu elektrolytu. Mícháním elektrolytu se chemická polarizace nemění. [1]

Minimální potřebné napětí pro nepřetržité vybíjení iontů stejnosměrným proudem a tím pádem k nepřetržitému rozkladu elektrolytu, tj. k vykompenzování a minimálnímu překročení polarizace elektrod je tzv. **rozkladné napětí**. K dosažení potřebné proudové hustoty je současně nutný další přírůstek napětí, jež je dán součinem pokovovacího proudu a ohmického odporu elektrolytu. [1]

2.3 Složení pokovovacích roztoků

Složení všech pokovovacích roztoků je velice rozmanité, ale jedno mají společné, a to že složení lázní musí být co nejstálější, tzn., že nemůže nastat samovolný rozpad účinných složek lázní. Velice důležitá je hodnota pH lázně, která nám určuje rozmezí alkality nebo kyselosti. Ve středních oblastech pH se používají chemické látky s vlastnostmi, které udržují stálou hodnotu pH (např. kyselina boritá atd..). Galvanické lázně s vysokým obsahem kyselin, nelze pokovovat některé neušlechtilé kovy, neboť se při katodovém napětí intenzivně rozpouští (nelze např. chromovat zinek). Složení lázně musí zaručit neměnný potenciál vylučování žádného kovu a v první řadě dokonalou rozpustnost anod. Na anodách nesmí dojít k tvorbě oxidační látky (pasivaci), která by zhoršovala její rozpustnost. Kovová složka, kyselých lázní, je ve formě jednoduchých kationtů. V alkalických lázních bývá kov vázán ve formě komplexního aniontu. Tato forma vazby kovu je velice pevná. Vylučování kovu je docíleno disociací komplexního aniontu na volný kovový kationt:



Na formě, v jaké se vylučuje kov z roztoku, závisí především krystalická struktura vylučovaných povlaků. Z galvanických lázní sestavených z jednoduchých solí, dostáváme velice hrubé povlaky, toto je zapříčiněno nízkou polarizací katod. Zato z roztoků, ve kterých je kationt vázán v komplexním aniontu, dostáváme povlak jemnozrnný, neboť polarizace katod je vysoká. [2]

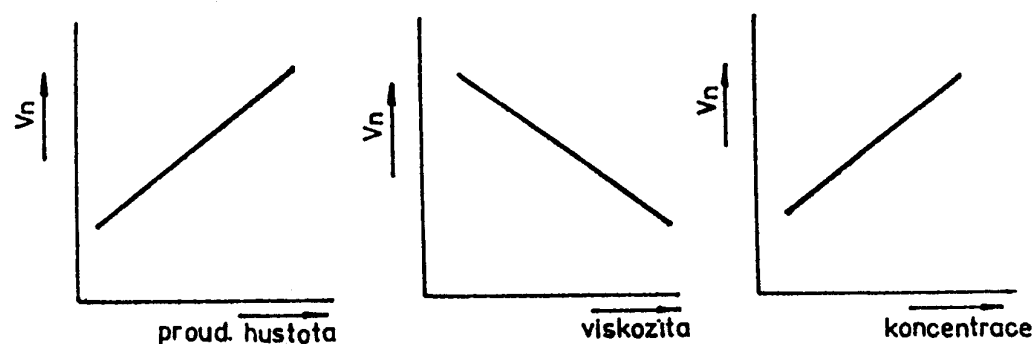
2.4 Hloubková účinnost lázně

Je schopnost galvanické lázně vyloučit stejnou tloušťku povlaku na všech místech povrchu pokovovaného předmětu. Mezi lázně s výbornou hloubkovou účinností patří lázně obsahující komplexní soli (kyanidové). U roztoků obsahující jednoduché soli, se vylučují povlaky nestejnětloušťky, na výstupcích či hranách se usazují tlustší vrstvy, než na rovných plochách. Nejhorší hloubkovou účinnost mají chromovací lázně, opět souvisí s různým charakterem polarizací katod v jednotlivých typech pokovovacích lázní. [2]

2.5 Krystalická stavba povlaku

Tento proces závisí na rychlosti tvoření krystalových zárodků (nukleí- v_n) a také na krystalizační rychlosti (v_r). Abychom dosáhli jemnozrných povlaků je nutno dbát, aby rychlost krystalových center byla velká a krystalizační rychlost malá. Toto lze regulovat pomocí proudové hustoty, přísadami, teplotou lázně a reverzačním zapojením. První zárodky krystalů vznikají na aktivních centrech (trhlínky, geometrické výčnělky).

Když vyloučíme tyto centra (např. leštěním) se zvýší spontánní krystalizační rychlost (jemnější struktura povlaku). Tato rychlost elektrolyzy podstatně ovlivní: proudová hustota, viskozita a také koncentrace iontů vyloučeného kovu v elektrolytu /obr.2/. [2]



Obr. 2: Závislost nukleační rychlosti v_n na podmínkách elektrolyzy [2]

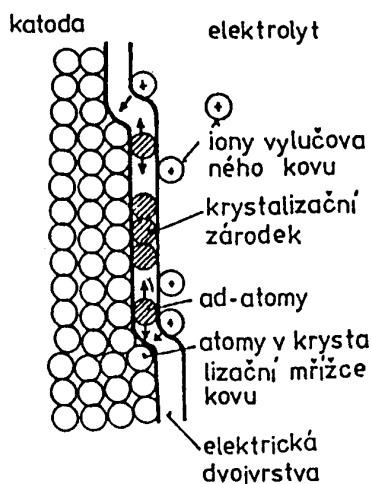
Při překročení optimálních hodnot pro určitou lázeň nám vzniknou povlaky hrubě krystalické ev. s nízkou přilnavostí. Některé organické látky koloidního charakteru, které se přidávají do galvanických lázní, následkem své absorpční schopnosti obalují jednotlivá krystalizační centra na katodovém kovu a tím pádem zabrání narůstání rozměrných krystalů. Do této skupiny látek patří i tzv. leskutvorné přísady, jejichž účinek na vylučující kov je tak velký, že je možno vylučovat lesklé povlaky přímo s lázní. [2]

Galvanické povlaky lze z hlediska průběhu krystalizace rozdělit do těchto tří skupin:

- povlaky charakteristické krystalickými dvojčaty
- povlaky s periodickou tvorbou krystalizačních zárodků s omezeným růstem krystalů
- povlaky s lineární ryclos krystalizace v_{12} (kolmo na povrch), které jsou tvořeny vláknitými resp. sloupkovitými krystalitami

Elektrokrystalizace kovového povlaku probíhá ve čtyřech stupních /obr. 3/:

- transportní reakce kationtů vylučovaného kovu k povrchu katody cestou difúze a migrace
- přestup iontů fázovým rozhraním elektrolytu
- elektroda spojeným s desolvací a reakce s elektrony za vzniku vylučovaného kovu
- difúze adsorbovaných atomů k místům, kde se zabudují do krystalické mřížky (vznik krystalizačních zárodků) růst krystalitů vylučovaného kovu



Obr. 3: Schéma elektrokrystalizace [2]

Krystalizační proces je do určité míry také ovlivněn krystalickou stavbou podkladového kovu, na který je povlak vylučován. Dle tohoto je možno rozeznat dva druhy vazeb povlaku na základní kov:

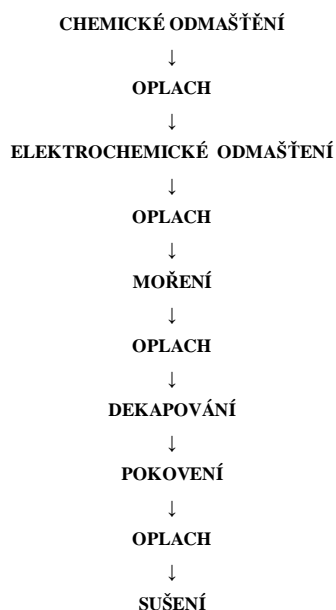
- koherentní
- slitinový

Fyzikální vlastnosti vyloučených kovových povlaků je značně odlišný od kovů vzniklých metalurgickou cestou. Tyto změny souvisí nejen se strukturou vylučovaného kovu, ale i s dalšími látkami současně vylučovanými.

Velice nepříjemnou vlastností galvanických povlaků je jejich pórovitost a vnitřní pnutí. [2]

2.6 Tepelné, technické, elektrické a technologické veličiny a podmínky

Pracovní podmínky jsou především charakterizovány teplotou lázně, zabezpečením zvolených mezních stavů hladiny a také účinným mícháním. Z elektrických veličin jsou pro nás důležité hodnoty proudu, napětí a proudové hustoty. Sledování a kontrolování všech technologických podmínek a v první řadě složení lázní, významně ovlivňuje optimalizaci jakosti a produktivity (proudový výtěžek, vylučovací rychlost, hloubkovou účinnost, vyrovnávací schopnost). Proto je důležité dodržení všech těchto podmínek, především ve vzájemných vztazích, nebo i nezávisle na sobě. Základní schéma technologického postupu galvanického pokovování lze vidět na obr. 4. [2]



Obr. 4: Základní schéma technologického postupu galvanického pokovení [2]

Chemické odmaštění – je souhrnný název pro odstranění všech druhů ulpěných nečistot z povrchu. Nečistoty jsou vázány buď fyzikální adsorpcí (látky tukového charakteru), nebo adhezními silami (anorganické nečistoty, prach, kovové třísky). Úkolem odmaštění je odstranění ulpěných nečistot z povrchu a jejich převedení do roztoku či emulze. [2]

Odmaštění lze rozdělit do tří základních postupů:

- odmašťování emulzní
- odmašťování v organických rozpouštědlech
- ve vodných alkalických roztocích



Obr. 5: Ukázka alkalického odmaštění při teplotách 65-80°C, z podniku MEP Galvanovna, a.s

Elektrochemické odmaštění – je v podstatě alkalické odmašťování za použití elektrického proudu. Plyny, které se vyvíjejí na elektrodách ruší adhezní síly, které vážou nečistoty na povrchu kovu a odtrhují je od něho. Účelem tohoto odmaštění je odstranit poslední zbytky nečistot, které zbyly po hrubém odmaštění ve formě monomolekulární vrstvy. Toto odmaštění je také poslední nezbytnou operací před vlastním pokovením. [2]

Podle způsobu zapojení můžeme rozdělit elektrolytické odmaštění na:

- katodické
- anodické
- katodicko – anodické (reversní)

Oplachy – jsou velmi důležité mezi jednotlivými operacím resp. na závěr celé technologie. Při manipulaci předmětů z jednotlivých lázní vznikají jednak ztráty lázně vnesením na povrchu ev. v dutinách předmětů. Dále také možnost sekundárního znečištění plovoucími nečistotami na hladině lázní. Oplachy mají velký vliv na kvalitu a stav jednotlivých lázní a tím pádem i ekonomii provozu. Podle teploty oplachové vody rozeznáváme oplachy studené a teplé, které dodávají předmětu teplo, a tím pádem se rychleji osuší. [2]

Oplachy lze uskutečňovat různými způsoby:

- **Oplach postřikem** - je nevhodný, neboť je zde vysoká spotřeba vody. Používá se u velkých výrobků.
- **Oplach ve vaně** - s občasnou výměnou vody. Tento oplach není dokonalý, neboť voda se obohacuje vynášenou lázní a tím je brzy znehodnocena.
- **Oplach ve vaně** - s jednoduchou výměnou vody. Tento způsob bývá nejčastěji používaným typem.
- **Dvoustupňový oplach** - s protiproudovou výměnou vody bývá nejvhodnějším typem oplachu.

Moření – je metoda, při níž odstraníme z povrchu kovu korozi. Moření provádíme chemickým nebo elektrochemickým způsobem. Nejčastěji používáme kyseliny a kyselé soli, méně často se moření provádí alkalickými činidly. Při moření ocelí a litin se mořením odstraňují okraje vzniklé při ohřevu k tváření za tepla a rzi, která vzniká působením atmosféry za běžných podmínek. K odstranění okrajů z výrobků, které byly válcovány či žháný se nejčastěji používá kyselina sírová H_2SO_4 . Tato kyselina má několik výhod, které spočívají v nízké ceně, malé spotřebě a nízké exhalaci okolí. Kyselina sírová vniká póry či trhlinami do vrstvy okrajů a rozpouští oxid železnatý FeO a kovový prach. Důležitým faktorem při moření je koncentrace a teplota lázně. Nejčastěji se používají lázně o koncentraci 10 až 20 % a teplotách 40 až 70°C. Doba moření je závislá na struktuře a tloušťce okrajů a za uvedených podmínek je obvykle 10 až 30 minut. Při provozu lázně ztrácí svoji účinnost, klesá její koncentrace a naopak stoupá obsah železa. [2]

Dále se k moření používá kyselina chlorovodíková /obr.6/. Její koncentrace je obvykle 10 až 20%. Horní hranice koncentrace by se neměla překročit, neboť prudce stoupá exhalace chlorovodíku. Mezi další používanou kyselinu patří kyselina chlorovodíková. Nejčastěji se používá před galvanickými pochody, smaltováním a také před cínováním.



Obr 6: Ukázka mořící lázně (HCl) z podniku MEP Galvanovna, a.s

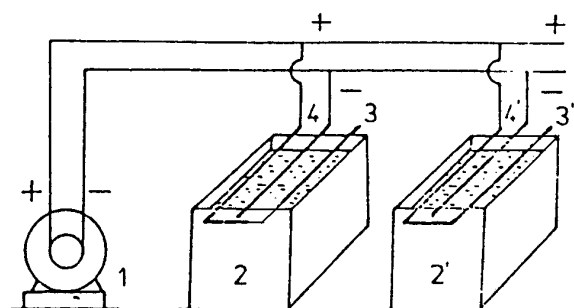
Volba technologického postupu převážně závisí na druhu lázně, stavu povrchu zboží a technologickém vybavením galvanovny. Galvanické provozy jsou specifické vzhledem k vysoké energetické náročnosti, práci s jedy, louhy a kyselinami. [2]

2.7 Zařízení galvanovny

Lze v podstatě rozdělit do těchto skupin:

- zdroje a rozvody elektrického proudu, měřící a regulační přístroje
- vany, vytápění van, vzduchotechnická zařízení, přípravky
- pomocná a filtrační zařízení
- automatizační a mechanické prostředky
- přídržné zařízení pro před úpravu či dokončování povrchové úpravy

Zdroje - dříve se nejčastěji používaly stejnosměrné nízkonapětové dynama. Dnes se používá

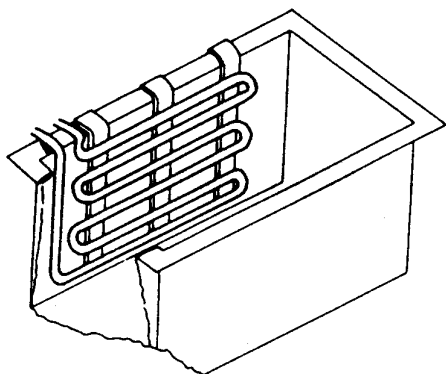


usměrňovačů s následným vyhlazováním proudu. Potřebné napětí je od 4 do 15 V a podle velikosti zařízení mívají zdroje od 1000 do 12 000 A. Abychom zamezily ztrátám, je nutné umístit zdroje blízko van a náležitě dimenzovat rozvod. [2]

Obr. 7: Zapojení van při galvanickém pokovování

/1- dynamo, 2,2' - vany, 3,3' - anodové tyče, 4,4' - katodové tyče/ [2]

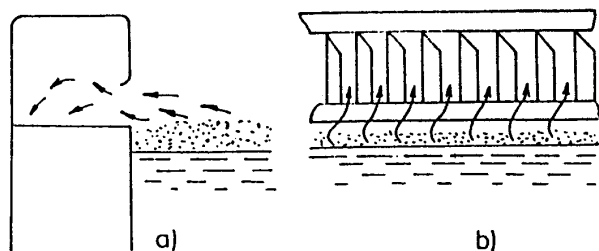
Vany- jsou přizpůsobeny svým materiálem i konstrukcí složením lázně. Vany dělíme na dřevěné nebo ocelové vyložené olovem, pryží či plastickou hmotou. Pro rozměrnější výrobky



se používají vany betonové vyložené kyselinovzdornými dlaždicemi spojenými asfaltovými smolami. Vytápění je realizováno články ponořenými do lázně /obr. 6/. Vytápění článků bývá obvykle elektricky nebo parou. Míchání lázně je uskutečněno pomocí vzduchu, prouděním elektrolytu nebo pohybem součástí na katodových tyčích. [2]

Obr. 8: Schéma vytápění galvanické vany topným článkem [6]

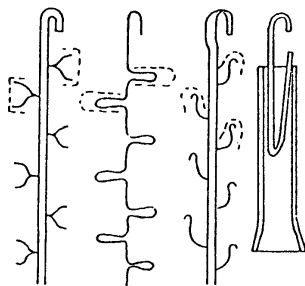
Odsávání výparů- je realizováno pomocí sběracího přístřešku nebo výhodněji štěrbinovým



odsáváním přímo z hladiny lázně. Úbytek vzduchu při odsávání musí být kompenzován přívodem čerstvého vzduchu. [2]

Obr. 9: Odsávání výparů z lázní /a- vana se štěrbinou, b- říditelná soustava žaluziových klapek/ [6]

Závěsy- přenášejí na pokované předměty katodový proud a musí zaručit dokonalý kontakt a minimální přechodový odpor. Závěsy musí být také dostatečně pevné, vodivé a v místech mimo kontakt dokonale izolované. Způsob zavěšení je velmi důležitý faktor z důvodu vhodného rozložení proudokřivek vůči tvaru součástí a také jakost i rovnoměrnost pokovení. [2]



Obr. 10: Ukázka závěsů pro galvanické pokovování [2]

Filtrace – slouží k čištění lázní od kalů vzniklých při práci nebo chemickým sražením při úpravách lázní. Filtrace lázní může být plynulá nebo přetržitá. [2]

2.8 Zinkovací elektrolyty

Galvanické zinkování prošlo během posledních 30 let velmi intenzivním rozvojem. Do roku 1965 se vesměs používaly kyanidové elektrolyty, které měli výborné technologické vlastnosti, avšak obsahovaly vysokou koncentraci jedů, toxických kyanidů. Mimo to se používaly i kyselé elektrolyty na bázi síranu zinečnatého, který pro svoji nízkou hloubkovou účinnost hodil pouze pro kontinuální pokovení ocelových polotovarů. Poptávka uživatelů vyžadují elektrolyty s lepšími hygienickými a ekologickými vlastnostmi, podnítila k vývoji alkalických nekyanidových a slabě kyselých lázní. [3]

V současné době se využívá tří základní typy zinkovacích lázní:

- Alkalické kyanidové
- Alkalické nekyanidové
- Slabě kyselé, z nichž se též odvozují i slitinové zinkovací lázně.

2.8.1 Alkalické kyanidové lázně

Lázně jsou tvořeny komplexními kyanozinečnatany a hydroxyzinečnatany. U nových typů elektrolytů se zvyšuje podíl hydroxyzinečnanů na úkor obsahu kyanozinečnanů.

Alkalické lázně dělíme podle obsahu kyanidů na :

- klasické, s velkou koncentrací kyanidů
- středně kyanidové
- nízkokyanidové (Low Zinc, Low Cyanide)

Klasické lázně, které obsahují vysoký obsah kyanidů, mají výborné technologické vlastnosti. Lázně vylučují velice kvalitní povlaky v širokém rozmezí katodových proudových hustot a dosahují výborných vylučovacích rychlostí. Předúprava povrchu před pokovením není tak náročná, neboť klasické lázně mají vynikající hloubkovou účinnost. Mohou pracovat u bez lesotvorných přísad. Z klasických elektrolytů, obsahujících kolem 50 g/l zinku a až 150 g/l kyanidu sodného, se vylučují kvalitní jemnozrnné pololesklé až lesklé povlaky v širokém rozsahu proudových hustot (1 – 8 A/dm²). I přes nižší katodový proudový výtěžek (60 – 90 %) dosahují vysokých vylučovacích rychlostí. Povlaky mají vynikající přilnavost.

V lázni je možno používat nerozpustné anody, kterými lze tak regulovat koncentraci zinku nebo používat pomocné anody. [3]

Mezi hlavní nevýhodu, pro kterou se klasické lázně nahrazují jinými procesy, je hygienická a ekologická nebezpečnost kyanidů a z ní vyplývající vysoké náklady na likvidaci odpadních vod, skladování a evidence zvláště nebezpečných jedů. Mezi další nevýhodu zde ještě patří navodíkování základního ocelového materiálu a obtížné pokovení litiny. V dnešní době se kyanidové lázně používají jen v případech pokovení tvarově velmi členitého zboží a zboží s kapilárními dutinami (např. bodově svařované), kde se uplatňuje vynikající hloubkové účinnosti a skutečnosti, že zbytky elektrolytu v dutinách, které se nepodaří opláchnout, nejsou agresivní k oceli. [3]

Středně kyanidové lázně, obsahující přibližného složení Zn 26 g/l, NaCN 65 g/l, NaOH 80 g/l. Mezi hlavní důvody vzniku těchto lázní byla snaha o snížení nákladů na neutralizaci. Lázně jsou kompromisem mezi technickými vlastnostmi a ekonomikou procesu, neboť ekonomických efektů se docílí na úkor technických parametrů elektrolytů (snížení vylučovací rychlosti a hloubkové účinnosti). Použití je zejména pro hromadné pokovení.

Nízkokyanidové lázně s nízkou koncentrací zinku a kyanidu, které jsou ve světě označovány jako Low Zinc - Low Cyanid, mají přibližné složení Zn 11 g/l, NaCN 14 g/l, NaOH 80 g/l. Pro vylučování kompaktních povlaků zinku v širokém rozmezí proudových hustot musí lázeň obsahovat systém leskutvorných přísad. Nově vyvíjené typy lesotvorných přísad kompenzují úbytek kyanidů a zvyšují hloubkovou účinnost.

Vývoj v oblasti technologii vlastních kyanidových lázní v dnešní době pomalu ustupuje. [3]



Obr. 11: Ukázka hotového povlaku vyloučeného z alkalické kyanidové lázně (MEP Galvanovna, a.s)

2.8.2 Alkalické nekyanidové lázně

První generace praktického použití alkalických nekyanidových lázní se již objevila v roce 1965. Základ těchto elektrolytů tvoří hydroxyzinečnanový komplex $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$. Souvislé povlaky lze u zinečnatanových lázní vyloučit za přítomnosti dalších komplexotvorných látek. Bez těchto látek se vylučuje houbovitý kov s hydroxidů zinečnatého a jiných bazických solí. Ve starších typech lázní se používaly k těmto účelům především polyaminy. Ty však tvoří velmi stabilní komplexy jak se zinkem, tak i s jinými kovy, zejména s mědí a niklem a působí problémy při likvidaci odpadních vod. Proto je vhodné využít kondenzačních produktů polyetyleniminu nebo imidazolu, jejichž komplexy s těžkými kovy nejsou při naředění lázně tak stabilní. [3]

První generace alkalických nekyanidových lázní používá systém leskutvorných přísad, který dává povlaku vysoký lesk a zobrazivost. Vyrovnávací schopnost těchto lázní je velmi malá, prakticky dochází jen ke geometrickému vyrovnání. Lázně se vyznačují velice dobrou krycí schopností, ale na druhou stranu poskytují jen malou hloubkovou účinnost. Také maximální proudové hustoty jsou omezeny hodnotou asi 4 A/dm^2 . Tento fakt spolu s nižším katodovým proudovým výtěžkem limituje i vylučovací rychlost (max. $0,7 \mu\text{m/min.}$). [3]

K výhodám patří především snadná a levná likvidace odpadních vod a možnost náhrady kyanidového elektrolytu beze změn v technologickém zařízení. Určitou pozornost je nutno věnovat míchání odpadních vod s jinými vodami s obsahem těžkých kovů, aby nedocházelo k tvorbě silných komplexních sloučenin těžkých kovů. Lázeň není jedovatá, obsah louhu však může způsobit poleptání. [3]

K nevýhodám patří snadná pasivace anod při překročení maximální anodové proudové hustoty a z toho vyplývající problémy při použití lázně pro hromadné pokovení



Obr. 12: Ukázka hotového povlaku vyloučeného z alkalické nekyanidové lázně (MEP Galvanovna, a.s)

EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

3 Ověření mechanických vlastností vyloučených z alkalických Zn lázní

- MEP Galvanovna, a.s. nám pro vyhodnocení mechanické odolnosti dodala následující zkušební vzorky:

C610 – jedná se o nelegovaný zinkový povlak, bez dodatečné úpravy, stříbřitě lesklý

C640 – nelegovaný zinkový povlak, pasivace s tenkou vrstvou

C642 – nelegovaný zinkový povlak, pasivace se silnou vrstvou

- vzorky byly označeny dle VW 137 50

C610



Obr. 13: Dodaný stav C610

C640



Obr. 14: Dodaný stav C640

C642



Obr. 15: Dodaný stav C642

Příprava vzorků pro pozorování mikroskopem

Kovy a Zn povlaky jsou materiály neprůhledné a proto k jejich pozorování používáme optické mikroskopy v režimu odrazu. Nejvyšší odrazivost mají plochy dokonale rovné a hladké, proto bylo naším cílem připravit vzorky právě s takovou plochou [7].

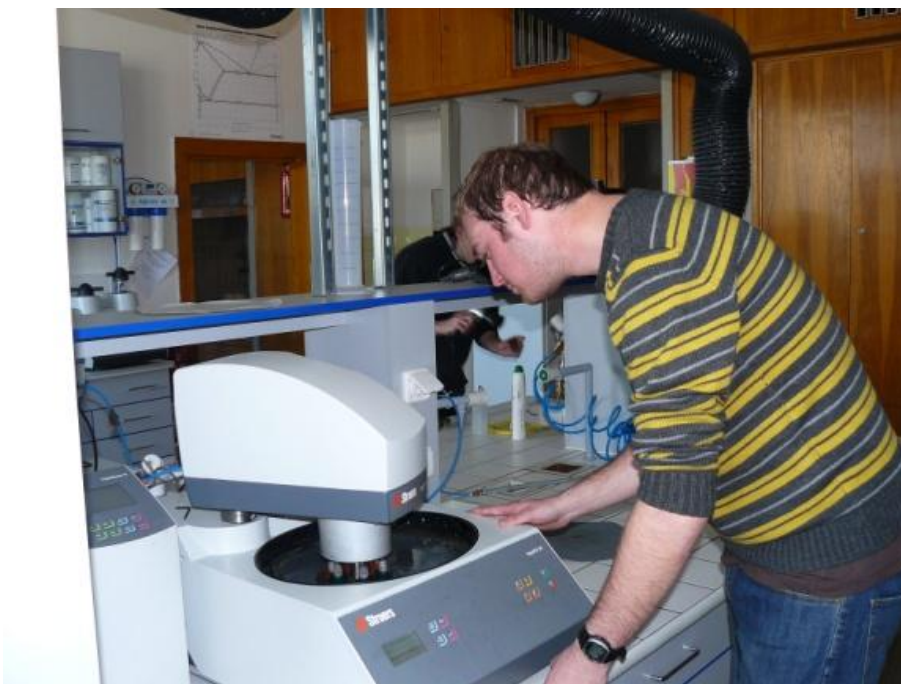
Vzorky se připravovaly metalografickou metodou výbrusu za tepla a tlaku. Tato metoda se skládá z několika na sebe navazujících kroků:

- **odběr vzorku** – zde byl proveden kolmý řez
- **zalévání za horka** – se provádí v zalévacím lisu; vzorek se umístí do zalévacího válce spolu s přiměřeným množstvím pryskyřice. Zalisování vzorku za tepla probíhá zpravidla při teplotě kolem 180°C a tlaku kolem 250 barů [8]. Pro zalévání byl zvolen termoplast MultiFast od firmy Stuers .



Obr. 16: Lis pro zalévání za tepla

- **broušení** – pro broušení bylo zvoleno několik brusných papírů označených 500,1000, 1500,2000,4000. Před každou změnou brusného papíru se vzorky opláchly pod vodou, z důvodu odstranění zbytků brusiva z brusného papíru. Doba broušení pro každý brusný papír byla 2 minuty. Brusnými papíry 500 a 1000 se broušení provádělo 2x, zbývajícím brusnými papíry se broušení provádělo 3x , z důvodu dosažení nejlepšího povrchu vzorku.



Obr. 17: Broušení vzorků

- **leštění** – Doba leštění byla 2x5min. Po té se vzorky důkladně opláchly od leštící pasty. Následně se vzorky očistily lihem a byly důkladně vysušeny.



Obr. 18: Připravené vzorky



Obr. 19: Optický mikroskop NEOPHOT 21, na kterém se prováděla měření

3.1 Metodika měření

3.1 Vzhledové vlastnosti

Jsou tvořeny řadou optických charakteristik povrchu. Patří zde:

- celkový vzhled povrchu
- barva
- lesk

Tyto vlastnosti patří mezi hlavní parametry jakosti ozdobných povrchových úprav a také mezi faktor hodnocení korozního napadení či opotřebení povrchu. Pro funkční povlaky je dodržování mezioperačních kontrol, které zjišťují závady v technologickém postupu. [4]

Celkový vzhled povrchu - je nejčastěji posuzován vizuální kontrolou. U této metody se posuzuje stejnorodost a optická izotropie povrchu. Mezi hlavní výhody patří minimální nároky na investice, čas i prostor. Nevýhodou této metody je subjektivní odhad intenzity vady. Při kontrolování je nutné dostatečně osvětlené pracoviště. Vizuální nestejnorodost povrchu se hodnotí slovním popisem s označením typu vady. Tato metoda je předepsána v normách (např., ČSN EN ISO 4540, ČSN ISO 8501-1). [4]

Vady mohou být tvořeny:

- místy bez povlaku, popřípadě makroskopické póry průchozí
- odlupujícím se povlakem
- rýhy, trhliny a rysy povlaku
- makroskopickými povrchovými vměstky
- důlky v povlaku
- ulpěnými nečistotami na povrchu
- korozními zplodinami vlastního povlakového systému
- průnikem korozních zplodin základního materiálu povlakem
- puchýři

U této metody je velice důležité dodržení předepsaných přestávek, tak aby nedocházelo k únavě zraku. Při kontrole pohybujícího se povrchu je nutné stálé osvětlení co do spektra složení a intenzity adoptace jasu pozorovatele [4]:

- osvětlení sledované plochy 400 – 2500 lx
- osvětlení okolí sledované plochy 500 – 1000 lx

Celkový vzhled povlaku jsem vyhodnocoval, dle všech výše uvedených kritérií.

Barva – lze ji chápat jako komplexní fyziologický vjem, v určité míře ovlivněn spektrálním složením vnímaného světla. Barevný odstín se hodnotí vizuálním srovnáním se standardem. Tato metoda se používá při běžném sledování kvality. Při kontrole je nutno dodržení těchto podmínek [2]:

- stejná vzdálenost a velikost srovnávaných ploch
- rovnoměrné osvětlení
- stejná textura povrchu

Lesk, matnost, zobrazivost – je souhrn parametrů související s geometrickým charakterem odrazu světla na pozorovaném povrchu. Pro hodnocení je použito těchto metod [2]:

- prostá vizuální kontrola povrchu se standardem
- hodnocením pomocí Gardamovy mřížky

Pro měření jsem použil prostou vizuální kontrolu povrchu se standardem.

3.2 Tloušťka povlaků

Tloušťka povlaku je definována jako vzdálenost mezi povrchem povlaku a jeho fázovou hranicí se základním materiálem. Tloušťka nám ovlivňuje dokonalou celistvost, pórovitost a další řadu fyzikálně chemických vlastností. Tloušťka v oboru povrchových úprav se udává v μm . [2]

Metody měření tloušťek povlaků lze členit na:

Metody destruktivní – vhodné pro výrobu hromadného charakteru, u vícevrstvých povlaků lze zjistit tloušťku jednotlivých vrstev. Mezi tyto metody patří [2]:

- Metoda snímání
- Metoda kapková
- Metoda praménková
- Metoda culometrická
- Metoda výbrusu
- Metoda délkových měření
- Metoda mokré stopy

Metody nedestruktivní – vhodné pro rychlé změření tloušťek.

Mezi tyto metody patří:

- Metoda magnetická
- Metoda elektromagnetická
- Metoda vířivých proudů
- Metoda izotopová
- Metoda termoelektrická
- Metoda průrazného napětí

Pro zhodnocení tloušťky povlaku jsem využil destruktivní metodu výbrusu.

3.3 Přílnavost

Přílnavost je souhrn adhezních a mechanických sil vztažených na jednotku plochy, kterými je povlakový systém poután k upravenému povrchu. Přílnavost závisí nejen na materiálu substrátu, povlaku, druhu technologie, ale i na způsobu, kterým oddělíme povlak od

podkladu. U vybraných metod zkoušky přilnavosti, lze hodnotit i plastické vlastnosti povlaku. [2]

Mezi nerozšířenější metody stanovení přilnavosti patří:

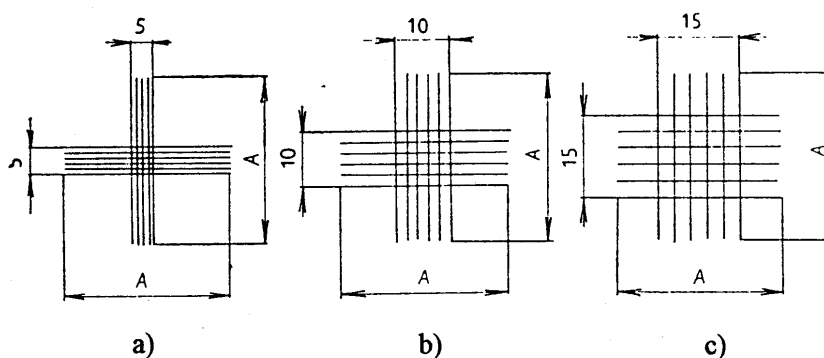
Metoda ohybu – principem této metody je zjištění vzhledu povlaku po pěti ohybech o 180° okolo normalizovaného trnu (8mm). Při zkoušení nesmí docházet v místě ohybu k odlupování povlaku, vznik trhlin není důležitý. Tato metoda je uplatňována pro zkušební vzorky plechů. [4]



Obr. 20: Metoda ohybu

Metoda mřížkovým řezem – Princip metody spočívá ve vytvoření několika na sebe kolmými řezy a následné vyhodnocení dle míry odloupání povlaku. Povlak musí být proříznut na podklad o minimální délce řezu 20mm, následná vzdálenost kolmých řezů je závislá na tloušťce povlaku [2]:

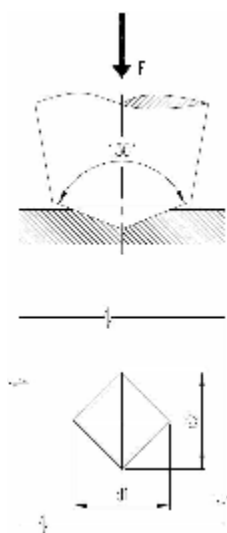
- 1 mm – do $60\ \mu\text{m}$
- 2 mm – 60 až $120\ \mu\text{m}$
- 3 mm – 120 až $200\ \mu\text{m}$



Obr. 21: Mřížkový řez pro nátěry dle celkové tloušťky povlaku /a-do $60\ \mu\text{m}$,
b-60 až $120\ \mu\text{m}$, c-120 až $200\ \mu\text{m}$, $A = \min. 20\ \mu\text{m}$ / [2]

3.4 Tvrdost Zn povlaku

Tvrdost povlaku je vyjádřena jako odpor, který klade povlak, do kterého vniká přesně definované těleso při dodržení předepsaných zatíženích. Význam mikrotvrdosti je především u funkčních povlaků, kde představuje základní kontrolovaný parametr (PJ) nebo znak jakosti,



do kterého patří několik fyzikálně- chemických vlastností (pevnost, odolnost vůči otěru, odolnost proti deformaci, struktura).

Zkouška tvrdosti podle Vickerse- způsob provedení zkoušky je popsán normou ČSN 420374. Princip této metody spočívá ve vnikání zkušebního tělesa (indentoru) do zkoumaného povlaku a následného zjištění míry deformace tohoto povlaku. Jako indentoru se používá diamantový čtyřboký jehlan s vrcholovým úhlem 136° , měřítkem tvrdosti jsou délky dvou úhlopříček vtisknutého jehlanu. Vickersova metoda se označuje HV

Obr. 22: Zkouška dle Vickerse

3.5 Otěruvzdornost Zn povlaku

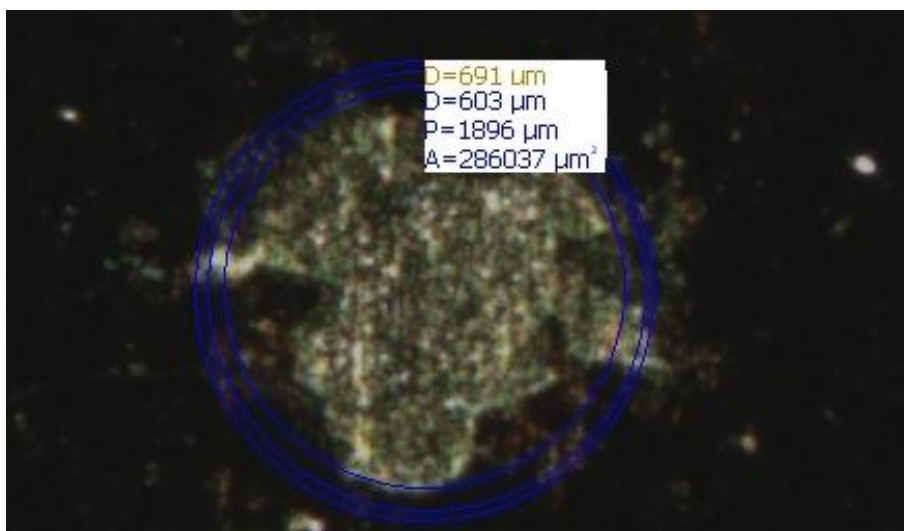
Kulotester slouží ke zjišťování odolnosti povlaku vůči otěru. Princip spočívá ve vytvoření kulovité části na zkušebním vzorku pomocí kuličky, které se nastaví určité množství otáček. Poté pomocí optického mikroskopu zjistíme potřebné parametry, které nám následně dovolí vypočítat tloušťku otěru.



Obr. 23: Kulotester

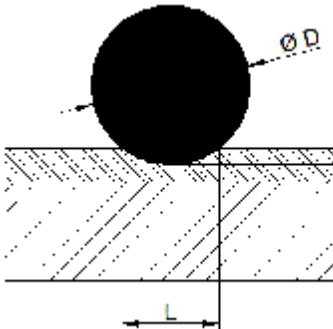
Postup měření:

Vzorek se upne v přístroji a následně jej vystavujeme postupným zatížením 50,100,150,200,250 a 300 otáček, kuličkou o průměru 25mm. Kulička se při každé změně sortimentů vzorků použije nová a očistí se lihem. Také při každé změně počtu otáček, očistíme kuličku lihem. Při manipulaci se vzorky se použijí ochranné rukavice, abychom zabránili vnesení nečistot do vzorků. Po tomto úkonu, který se provádí na kulotestru se přejde k vyhodnocování na optickém mikroskopu NEOPHOTO 21, kde zjistí potřebné parametry pro výpočet tloušťky otěru povlaku.



Obr. 24: Parametry získané z optického mikroskopu

Hloubka otěru se zjistí dle uvedeného vzorce, který je uveden níže. Do vzorce dosadí potřebné parametry získané z optického mikroskopu.


$$h = \frac{D - \sqrt{D^2 - L^2}}{2} = \frac{25 - \sqrt{25^2 - 0,691^2}}{2} = \underline{\underline{0,00477\text{ mm}}} \quad (6)$$

Obr. 25: Schéma pro výpočet

3.6 Odolnost proti korozi v solné mlze

Tato zkouška se převážně provádí v automobilovém průmyslu u galvanických nebo výrobních linek. Tato zkouška se provádí dle ČSN EN ISO 9227

Zkouška se provádí v neutrální solné mlze v chloridu sodném při teplotě 35°C. Doba zkoušky probíhá 24 a 48 hodin.

K určení průběhu koroze se používá vizuální hodnocené povrchové úpravy.

4 Výsledky experimentální části

Měření byla prováděna dle předem stanovených metodik uvedené v kap. 3.1.

4.1 Vizuální hodnocení vzhledu povlaku

Vzorek C610 – na povrchu povlaku byly zaznamenány pouze drobné oděrky. Povlak je stříbřitě lesklý.

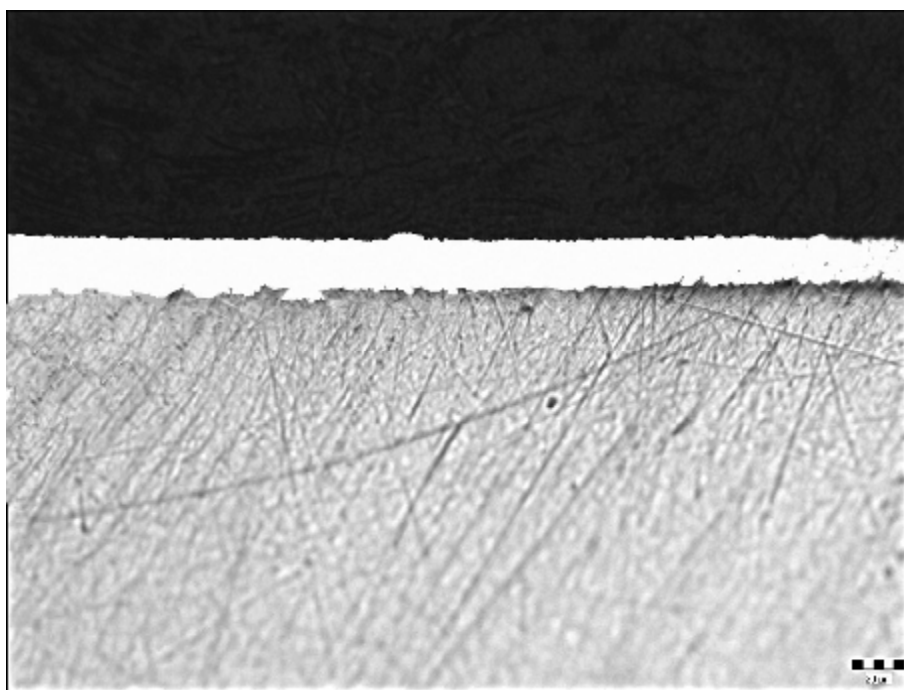
Vzorek C640 – na povrchu povlaku nebylo zaznamenáno žádných zásadních vad. Povrch povlaku je pololesklý.

Vzorek C640 – na povrchu povlaku nebylo zaznamenáno žádných zásadních vad. Povrch povlaku byl velice lesklý a žlutě irizující.

U této metodiky bylo velice důležité dodržení správného osvětlení pracoviště.

4.2 Tloušťka povlaku

Vzorek C610



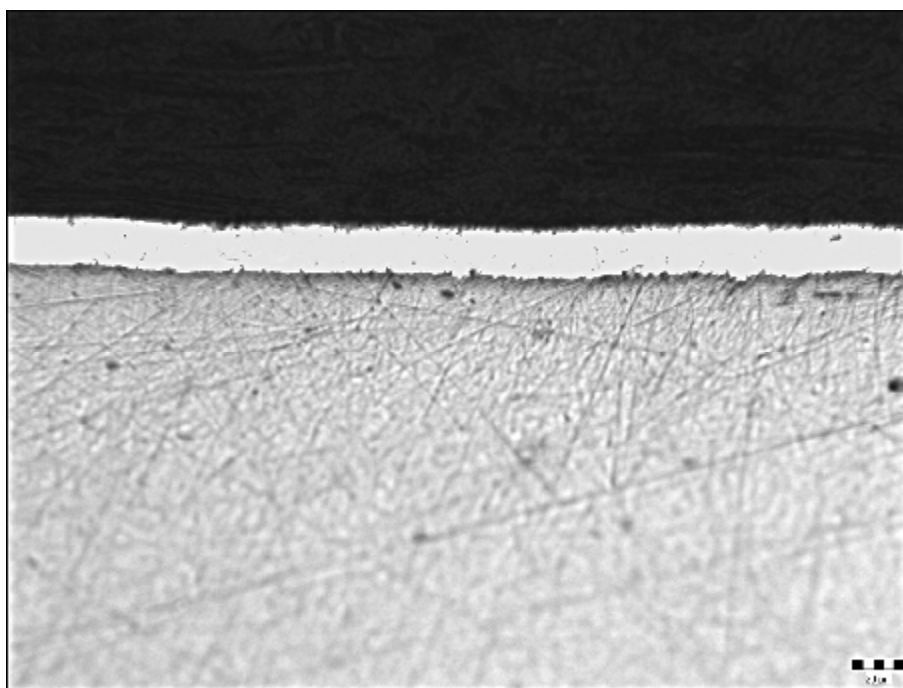
Obr. 26: Tloušťka povlaku vzorku C610 zvětšení 200x

Typ objektu	Druh měření	Číslo měření	Hodnota	Jednotky	Statistiky		
Úsečka	Délka	1	19	μm	Veličina	Délka	
Úsečka	Délka	2	16	μm	Počet měření	3	
Úsečka	Délka	3	20	μm	Střední hodnota	18,3	μm
					Sm. odchylka	1,7	μm

Tabulka 1: Tloušťka povlaku na vzorku C610

Tloušťka Zn povlaku byla u vzorku C610 naměřena 18,3 μm.

Vzorek C640



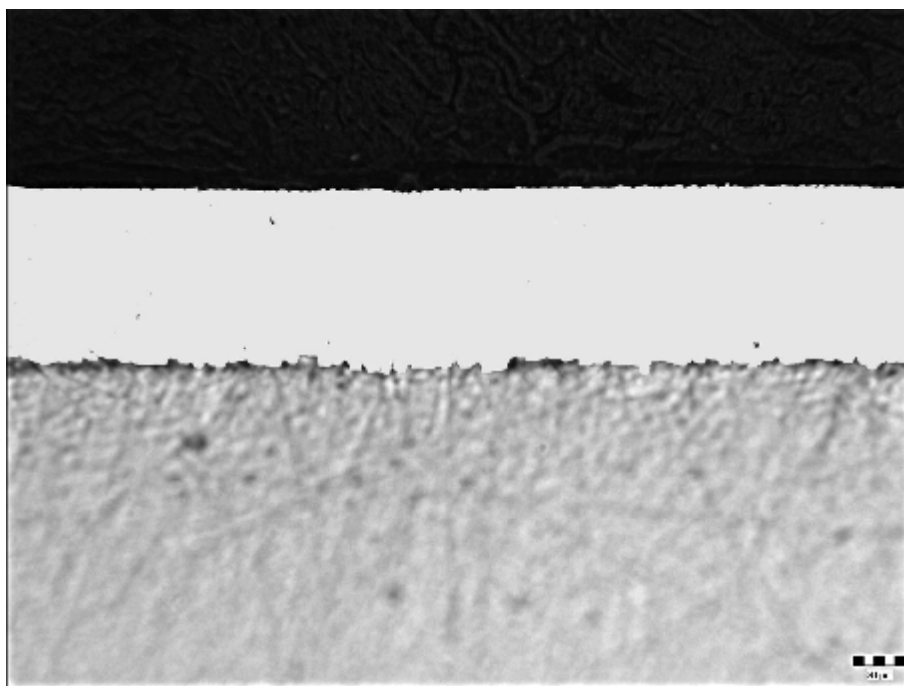
Obr. 27: Tloušťka povlaku vzorku C640 zvětšení 200x

Typ objektu	Druh měření	Číslo měření	Hodnota	Jednotky	Statistiky		
Úsečka	Délka	1	17	μm	Veličina	Délka	
Úsečka	Délka	2	15	μm	Počet měření	3	
Úsečka	Délka	3	17	μm	Střední hodnota	16,3	μm
					Sm. odchylka	0,9	μm

Tabulka 2: Tloušťka povlaku na vzorku C640

Tloušťka Zn povlaku byla u vzorku C640 naměřena 16,3 μm.

Vzorek C642



Obr. 28: Tloušťka povlaku vzorku C642 zvětšení 200x

Typ objektu	Druh měření	Číslo měření	Hodnota	Jednotky	Statistiky		
Úsečka	Délka	1	65	μm	Veličina	Délka	
Úsečka	Délka	2	64	μm	Počet měření	3	
Úsečka	Délka	3	66	μm	Střední hodnota	65	μm
Sm. odchylka						0,8	μm

Tabulka 3: Tloušťka povlaku na vzorku C642

Tloušťka Zn povlaku byla u vzorku C642 naměřena 65 μm

Tloušťka povlaku byla zjišťována pomocí optického mikroskopu NEOPHOT 21 a měřicího softwaru QuickPhoto Industrial 2.2. Každé měření bylo několikrát opakováno, z důvodu získání co nejpřesnější hodnoty tloušťky povlaku. Z měření je patrné, že nejvyšší tloušťka povlaku se nachází na vzorku C642, na němž byla naměřená tloušťka 65 μm. Naopak nejmenší tloušťka dosáhl vzorek C640, na kterém byla naměřená tloušťka 16,3 μm.

4.3 Přilnavost povlaku

- Zkouška odolnosti povlaku ohybem o 90°



Obr. 29: Přilnavost povlaku po prvním cyklu



Obr. 30: Přilnavost povlaku po druhém cyklu



*Obr. 31: Přilnavost povlaku po třetím cyklu
nepatrná deformace v místě ohybu*

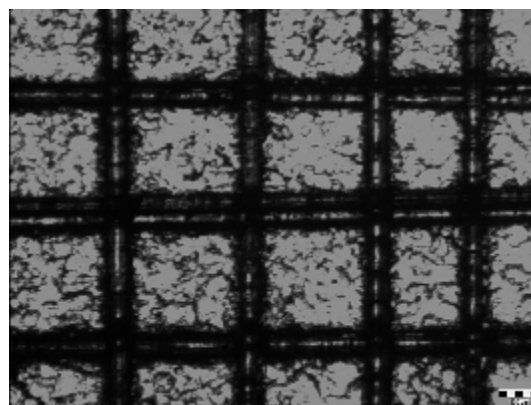
Při prvním cyklu ohýbání zkušebního vzorku nedošlo k žádnému porušení povlaku. Bez známky poškození proběhl i druhý cyklus. Při třetím cyklu došlo k mírné plastické deformaci v místě ohybu, ale nedošlo ke ztrátě přilnavosti Zn povlaku na vzorku. Vzorek posléze vytrvával při cyklování ve stejném stavu, až do 8 cyklu kdy došlo k destrukci vzorku v místě ohybu.

Alternativní aplikace mřížkové zkoušky, pro stanovení kvality přilnavosti.

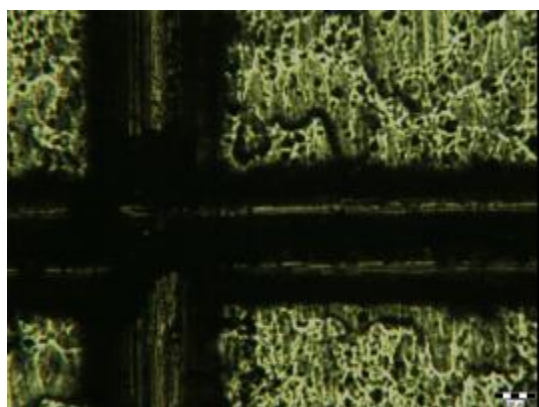
Vzorek C610



Obr. 32: Mřížková zkouška na vzorku C610

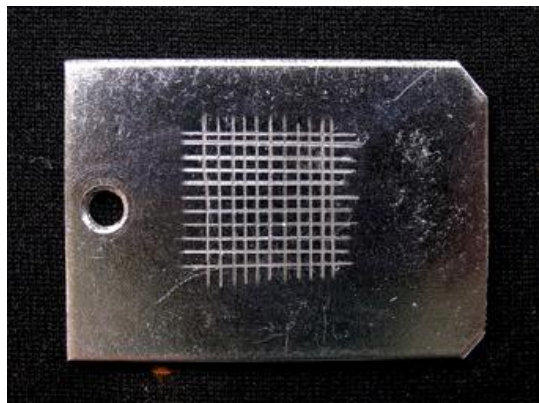


*Obr. 33: Mřížková zkouška na vzorku C610
zvětšení 10x*

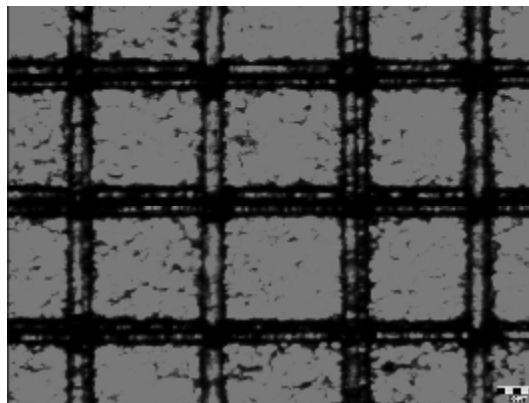


*Obr. 34: Mřížková zkouška na vzorku C610
zvětšení 50x*

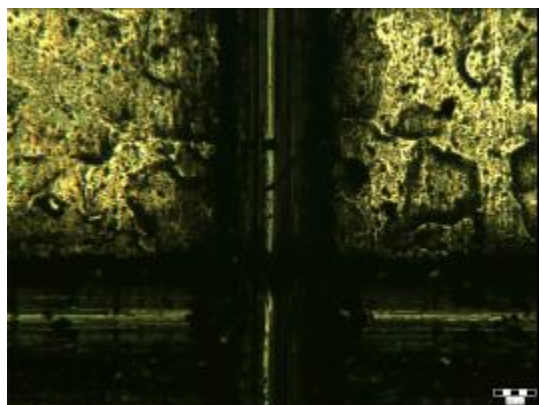
Vzorek C640



Obr. 35: Mřížková zkouška na vzorku C640

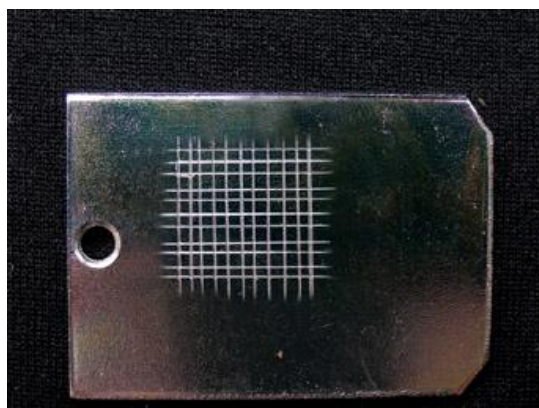


*Obr. 36: Mřížková zkouška na vzorku C640
zvětšení 10x*

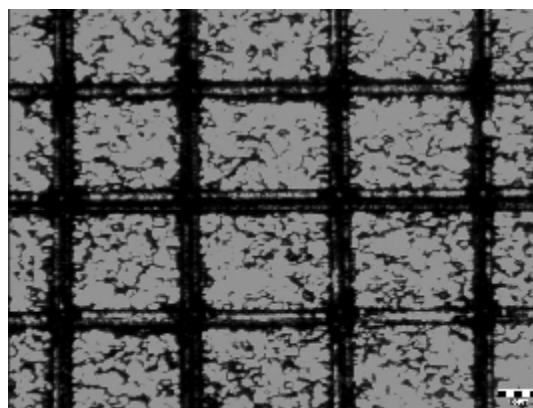


*Obr. 37: Mřížková zkouška na vzorku C640
zvětšení 50x*

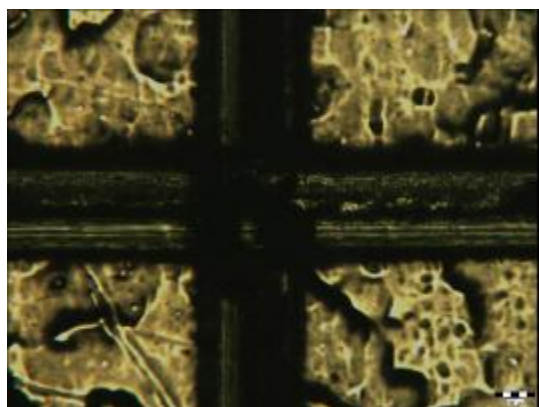
Vzorek C642



Obr. 38: Mřížková zkouška na vzorku C642



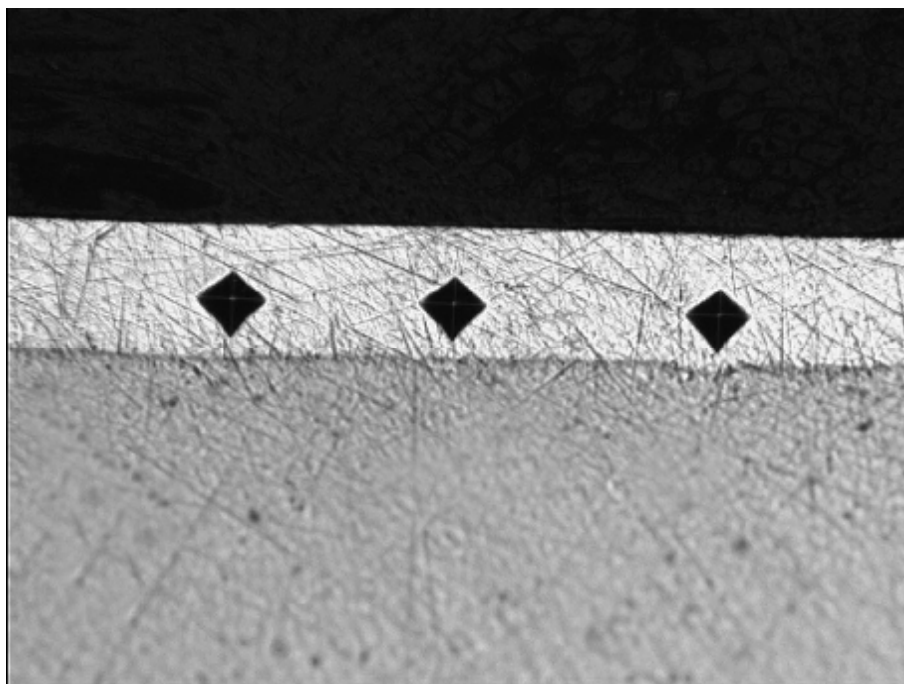
*Obr. 39: Mřížková zkouška na vzorku C642
zvětšení 10x*



*Obr. 40: Mřížková zkouška na vzorku C642
zvětšení 50x*

Přilnavost dle normy ČSN ISO 2409 pro mřížkovou zkoušku běžně aplikovanou u nátěrových systémů byla vyhodnocena jako **O**. Řezy jsou zcela hladké, nedošlo k poškození žádného čtverce u žádného zkušebního vzorku.

4.4 Tvrdost povlaku



Obr. 41: Tvrdost povlaku vzorku C642

Číslo měření	Hodnota	Jednotky	Statistiky		
1	46,23	HV	Veličina	Délka	
2	41,4	HV	Počet měření	3	
3	40,21	HV	Střední hodnota	42,61	HV

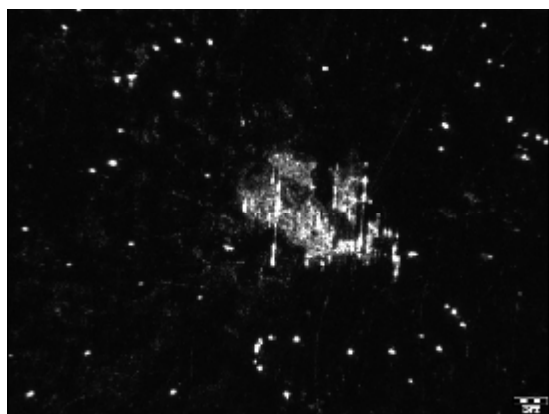
Tabulka 4: Naměřené hodnoty tvrdostí

Tvrdost povlaku byla zjišťována na zkušebním vzorku C642. Tento vzorek byl vybrán z důvodu největší tloušťky Zn povlaku. Vzorek byl zatěžován 10g mikrotvrdoměrem Hanemann, kterým jsme vytvořily do povlaku tři vpichy, pomocí nichž bylo možno vypočítat tvrdost. Naměřené hodnoty se po té zprůměrovali. Samotné vyhodnocení se provádělo na mikroskopu NEOPHOT 21, a dále bylo použito měřicího programu QuickPhoto Industrial 2.2. Tvrdost na tomto vzorku byla zjištěna 42,61HV.

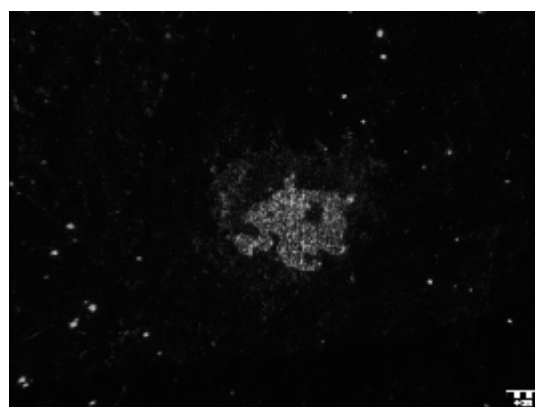
4.5 Otěruvzdornost Zn povlaku

Dokumentace stop opotřebení v návaznosti na otáčky zkušebního tělíska:

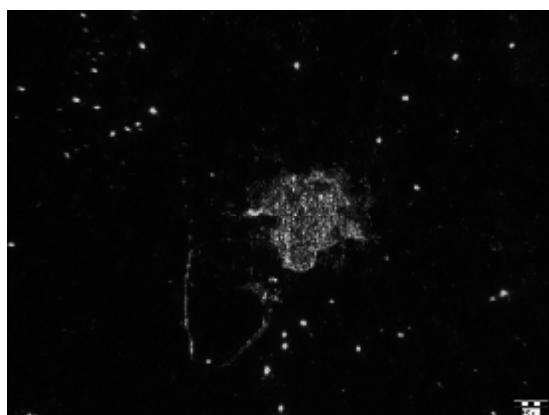
Vzorek C610



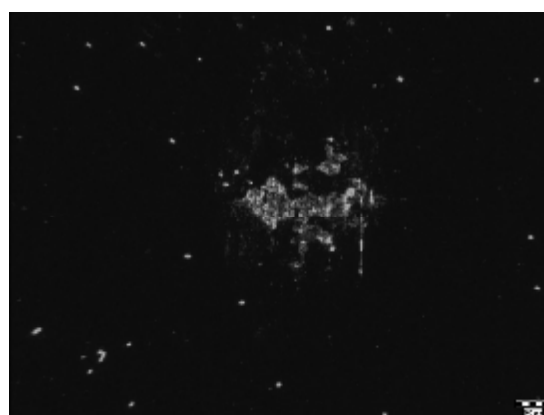
Obr. 42: Otěruvzdornost C610 -50 otáček



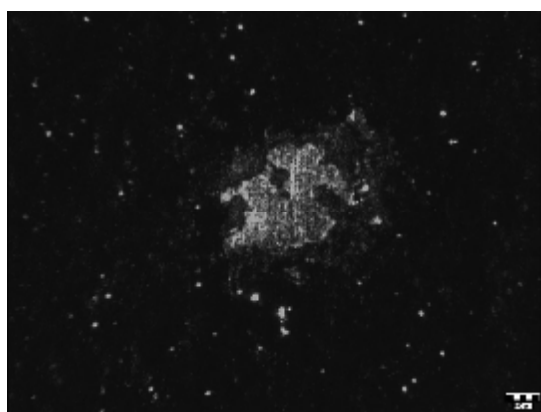
Obr. 43: Otěruvzdornost C610 -100 otáček



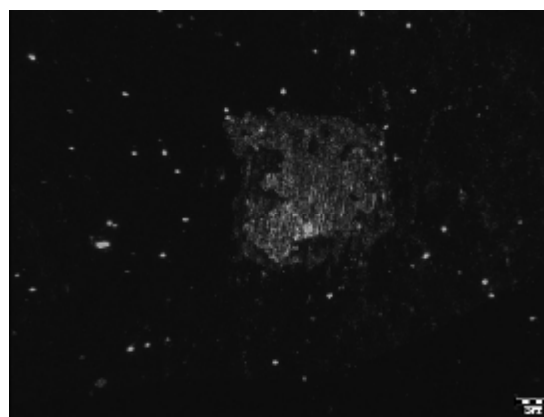
Obr. 44: Otěruvzdornost C610 -150 otáček



Obr. 45: Otěruvzdornost C610 -200 otáček

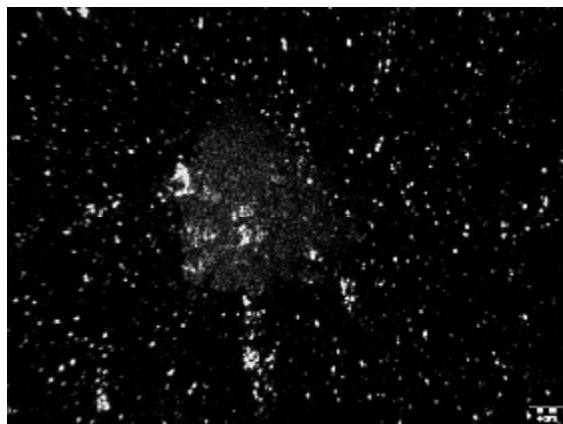


Obr. 46: Otěruvzdornost C610 -250 otáček

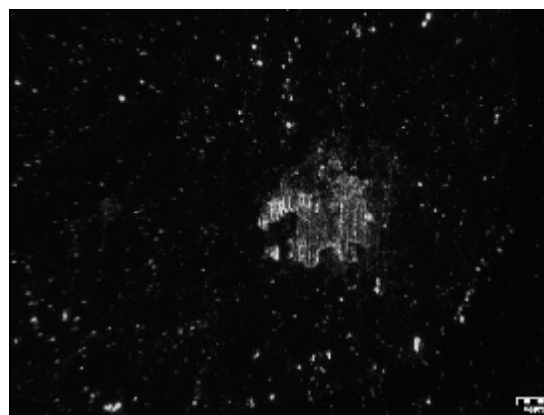


Obr. 47: Otěruvzdornost C610 -300 otáček

Vzorek C640



Obr. 48: Otěruvzdornost C640 -50 otáček



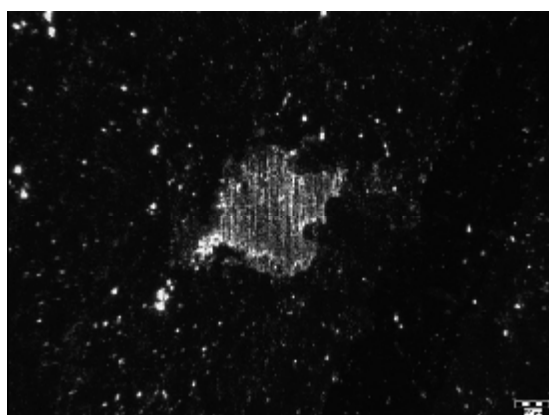
Obr. 49: Otěruvzdornost C640 -100 otáček



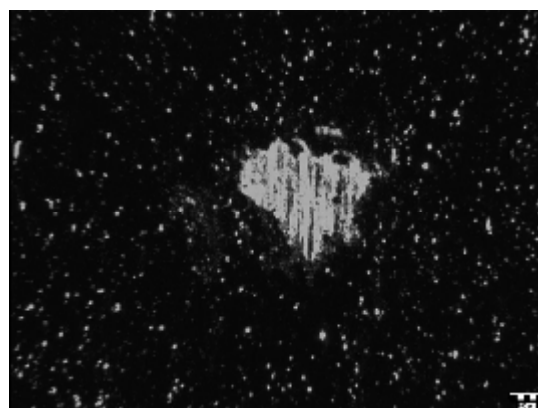
Obr. 50: Otěruvzdornost C640 -150 otáček



Obr. 51: Otěruvzdornost C640 -200 otáček

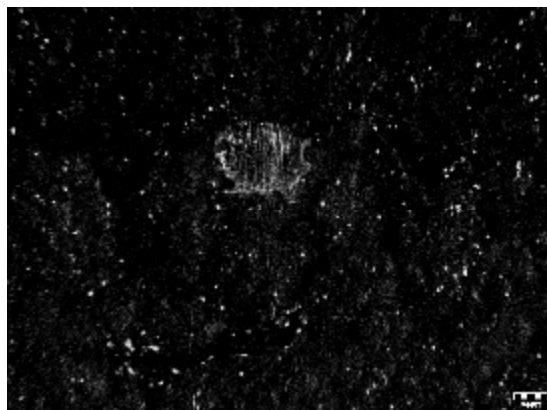


Obr. 52: Otěruvzdornost C640 -250 otáček

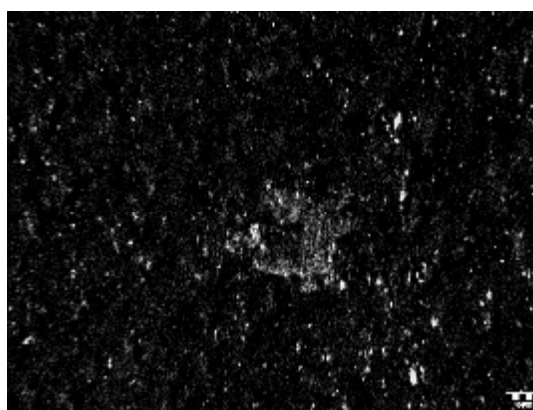


Obr. 53: Otěruvzdornost C640 -300 otáček

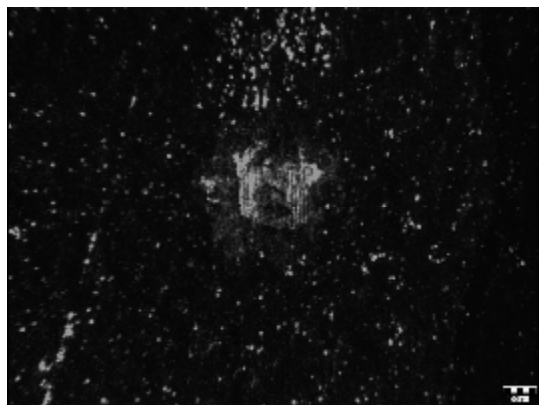
Vzorek C642



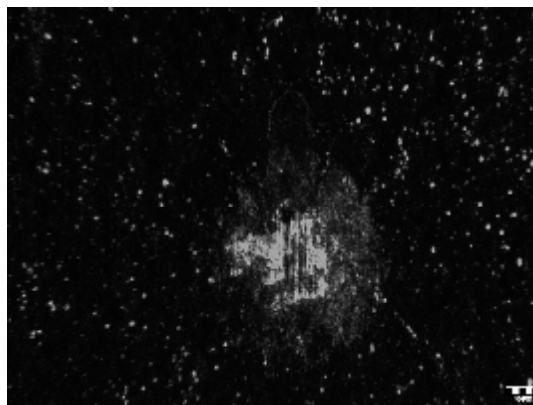
Obr. 54: Otěruvzdornost C642 - 50 otáček



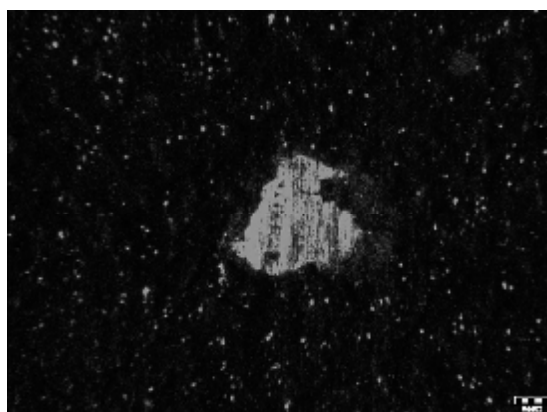
Obr. 55: Otěruvzdornost C642 - 100 otáček



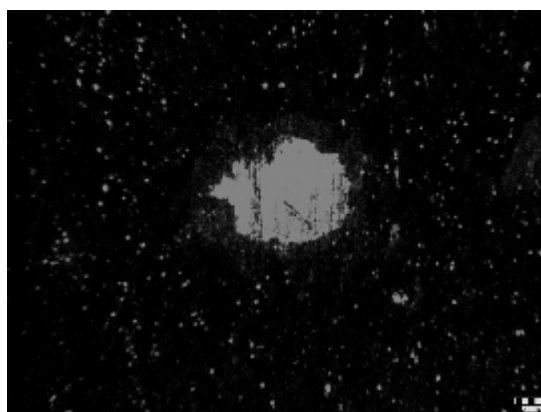
Obr. 56: Otěruvzdornost C642 -150 otáček



Obr. 57: Otěruvzdornost C642 -200 otáček



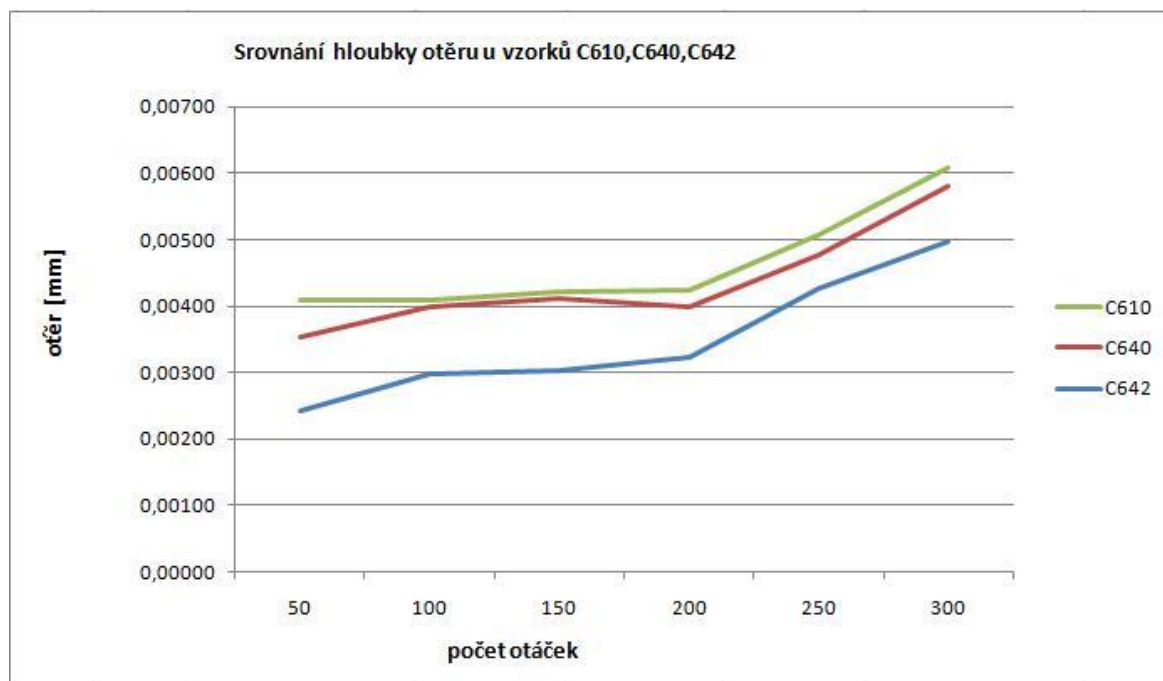
Obr. 58: Otěruvzdornost C642 -250 otáček



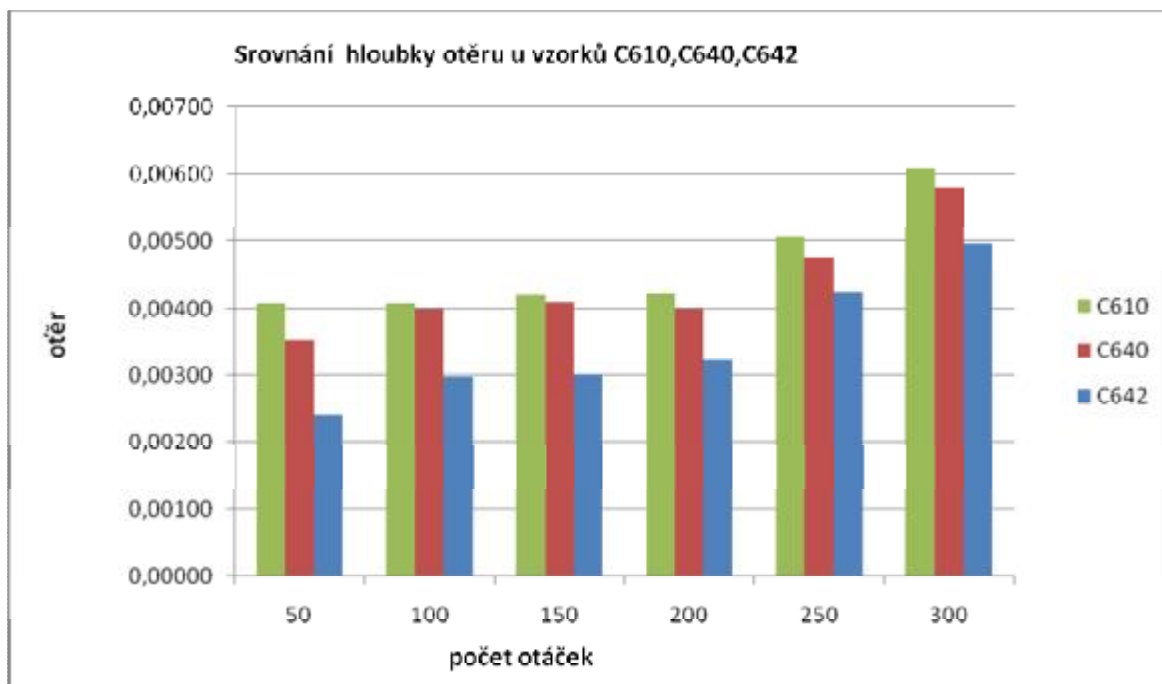
Obr. 59: Otěruvzdornost C642 -300 otáček

Vzorek	Otáčky	Průměr kuličky [mm]	Průměr [mm]	Plocha [μm^2]	Obvod [μm]	Otěr povlaku [mm]
C610	50	25	0,6387	321656,3	2006,3	0,00408
	100	25	0,6387	322183,7	2007	0,00408
	150	25	0,649	331820,3	2039,3	0,00421
	200	25	0,651	334059,7	2046	0,00424
	250	25	0,7117	397890,7	2234,7	0,00507
	300	25	0,7797	477833,3	2449,7	0,00608
C640	50	25	0,5942	278270,2	1866,7	0,00353
	100	25	0,6323	314715	1987	0,00400
	150	25	0,6407	322659,7	2013,3	0,00411
	200	25	0,6323	314715	1987	0,00400
	250	25	0,6903	374948,7	2169,7	0,00477
	300	25	0,7613	445199,2	2391,6	0,00580
C642	50	25	0,4913	189576	1543,4	0,00241
	100	25	0,5453	233830	1713,3	0,00297
	150	25	0,5493	237336	1726,7	0,00302
	200	25	0,5683	253722	1785,3	0,00323
	250	25	0,6523	334183,2	2049,2	0,00426
	300	25	0,705	390523,7	2215,3	0,00497

Tabulka 5: Naměřené hodnoty na kulotesteru pro jednotlivé alkalické Zn lázně.



Graf 1: Závislost otěru na počtu otáček kuličky



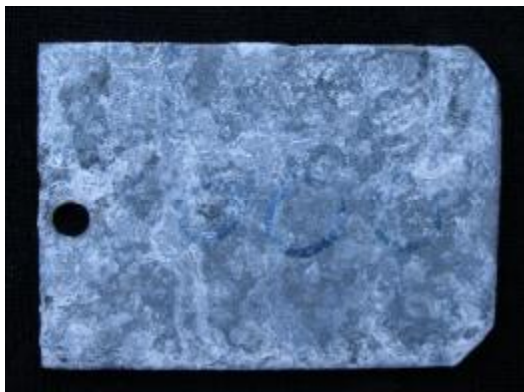
Graf 2: Srovnání hloubky otěru u jednotlivých vzorků

Pro každý zkušební vzorek se měření několikrát opakovalo, do tabulky č. 5, jsem zapisoval vypočtené průměrné hodnoty pro každý typ otáček. Dále jsem provedl výpočet hloubky otěru. Hloubka jednotlivých otěru byla následně ověřena na optickém mikroskopu NEOPHOT 21. Z grafu je patrné, že nejlepší odolnost vůči otěru má vzorek C642, který dosáhl při 300 otáčkách zkušební kuličky otěru 4,97 μm .

4.6 Průběh koroze v solné mlze

- po 24 hodinách nebylo na vzorcích shledáno žádné známky koroze
- průběh koroze po 48 hodinách je zaznamenáno na obrázcích 60 – 65.

Vzorek C610



*Obr. 60: Vzorek C610 – test v solné mlze
po 50,100,150 otáčkách*



*Obr. 61: Vzorek C610 – test v solné mlze
po 200,250,300 otáčkách*

U vzorků C610 se vyskytuje silná Zn koroze, z tohoto důvodu nelze hodnotit korozní odolnost v místě opotřebení.

Vzorek C640



*Obr. 62: Vzorek C640 – test v solné mlze
po 50,100,150 otáčkách*



*Obr. 63: Vzorek C640 – test v solné mlze
po 200,250,300 otáčkách*

U vzorků C640, byla viditelná koroze na hranách zkušebního vzorku. V místě opotřebení nebylo zaznamenáno žádné Zn koroze.

Vzorek C642



*Obr. 64: Vzorek C642 - test v solné mlze
po 50,100,150 otáčkách*



*Obr. 65: Vzorek C642 - test v solné mlze
po 200,250,300 otáčkách*

Vzorek C642 nevykazoval na povrchu žádné stopy Zn koroze. Při nižších otáčkách nebylo v místě opotřebení zaznamenáno žádné Zn koroze, při 300 otáčkách se v místě opotřebení, vyskytla drobná známka Zn koroze.

5 Závěr

Cílem bakalářské práce bylo ověření mechanických vlastností galvanických zinkových povlaků vyloučených z alkalických lázní, následné praktické provedení jednotlivých zkoušek a patřičné vyhodnocení.

V teoretické části bakalářské práce, bylo provedeno základní seznámení s galvanickým vyloučením kovu, zařízením galvanovny a také zinkovacími elektrolyty. Dále byl zmíněn technologický postup při galvanickém pokovení.

Experimentální část byla zaměřena na praktické provedení jednotlivých druhů zkoušek na zkušebních vzorcích C610, C640, C642 dodaných z podniku MEP Galvanovna, a. s. Mezi první úkony, které se provedly, bylo pečlivé připravení zkušebních vzorků. Jako první se hodnotil celkový vzhled dodaných vzorků. Zde jednotlivé vzorky splňovaly všechna kritéria uvedená v kap. 3. 1. Mezi další metodiku, bylo zjištění tloušťky Zn povlaku, vyhodnocování se provádělo na optickém mikroskopu NEOPHOT 21. Zde se rozmezí tloušťek povlaků pohybovala od 16,3 μm až po 65 μm . Následující metodika, byla zaměřena na zjištění přilnavosti Zn povlaku. Zde byly provedeny dvě metody. První metoda, byla metoda ohybu. Zkušební vzorek C642 se ohýbal o daný úhel a zjišťovaly se vady na povrchu po jednotlivých cyklech. Zde první a druhý cyklus proběhl naprosto v pořádku, po třetím cyklu došlo k nepatrné plastické deformaci v místě ohybu. Povlak odolával, až do osmého cyklu, kde došlo k destrukci zkušebního vzorku. Druhá metoda přilnavosti byla metoda mřížková. Tato metoda se především využívá na přilnavost nátěrových hmot, pro povlaky je této metody použito velmi zřídka. Všechny vzorky vyhodnocené dle mřížkové metody dosáhly výborných výsledků, nedošlo k žádnému odloupení povlaku Zn. Mezi další funkční vlastnost, bylo zjištění tvrdosti. Zde se vybral vzorek C642, z důvodu největší tloušťky povlaku a provedla se zkouška tvrdosti dle Vickerse. Tvrdost u tohoto vzorku byla naměřena 42,61HV. Další metoda se zabývala zjištěním odolnosti Zn povlaku vůči otěru. Pro vyhodnocení otěru se použilo kulotesteru. Zkušební vzorky, byly postupně zatěžovány různými otáčkami zkušební kuličky. Kulička zanechala na povrchu povlaku kulovitou část, pomocí níž bylo možno vypočítat hloubku otěru. Zde vzorek C642 dosahoval nejmenšího otěru. Následně se vzorky vložily do solné komory, pro zjištění odolnosti vůči korozi. Nejlepší korozivzdornost dosáhl vzorek C642, na kterém nebylo po 48h zaznamenáno známk koroze. Na vzorku C610 byla viditelná silná Zn koroze, z tohoto důvodu se nedala hodnotit koroze v místě otěru.

Závěrem lze konstatovat, že Zn povlaky vyloučené z alkalických lázní, dosahují lepších vlastností oproti Zn povlakům vyloučených z kyselých lázní z podniku MEP

Galvanovna, a.s. Srovnání bylo provedeno s panem Josefem Markem, který prováděl stejné zkoušky na Zn povlacích, vyloučených z kyselých lázní.

6 Seznam použité literatury

- [1] MOHYLA, M. Technologie povrchových úprav kovů. 3. Vyd. Ostrava: VŠB-TU Ostrava, 1996,156 s.
- [2] KRAUS, V. Povrchy a jejich úpravy. Elektr. učební text ZČU Plzeň, ZČU Plzeň, 2004,174s
- [3] KRISTOFORY, F., SZELAG, P., TAITLOVÁ, J. a ŠULC, I. Kurz galvanizérů 2. Učební texty a návody do cvičení. 1. vyd. Ostrava: VŠB-TU Ostrava, 1996,108 s.
- [4] CYRUS, Z., CHOCHOLOUŠEK, J.,KRISTOFORY, F. A VÍTEK, J. Kurz galvanizérů 1. Učební texty a návody do cvičení. 1. vyd. Ostrava: VŠB-TU Ostrava, 1996,144 s.
- [5] BARTL, D. O., MUDROCH, O. Technologie chemických a elektrochemických povrchových úprav. I. díl. Praha, SNTL, 1956, 448 s.
- [6] PRŮŠEK, J. a kol. Hodnocení jakosti a účinnosti protikorozních ochran strojírenských výrobků. Praha: SNTL, 1985, 288 s.
- [7] Příprava laboratorních vzorků [online] Dostupná z WWW:
http://www.vscht.cz/met/stranky/vyuka/labcv/labor/fm_metalografie_1/teorie.htm
- [8] STUERS – zařízení pro broušení a leštění [online] Dostupná z WWW:
http://www.struers.com/default.asp?top_id=10&doc_id=312
- [9] MEP POSTŘELMOV, a.s. – profil společnosti [online] Dostupný z WWW:
< <http://www.mep.cz/historie.htm> >

Poděkování:

Poděkování bych chtěl vyjádřit kolektivu podniku MEP Galvanovna, a.s., zejména pak panu Ing. Václavu Sejkorovi, za materiální a technickou pomoc při tvorbě této práce.

Dále bych chtěl poděkovat paní Ing. Xenii Ševčíkové a všem, kteří mi byli při této práci nápomocni.

Zvláštní poděkování patří vedoucímu bakalářské práce doc. Ing. Františku Kristoforymu, CSc., za odborné vedení, cenné rady a připomínky při její tvorbě.

Nemohu opomenout poděkovat také celé své rodině za jejich neocenitelnou podporu, kterou mi poskytovali po celou dobu mého studia.